

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Pierre RUÉ

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ADSORPTIONS DE L'OXYGENE,
DE L'OXYDE DE CARBONE ET DU GAZ CARBONIQUE PAR L'OXYDE DE NICKEL,
DE L'INTERACTION DE CES GAZ EN PHASE ADSORBEE
ET DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL
DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 8 juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. TEICHNER

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Pierre RUÉ

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ADSORPTIONS DE L'OXYGENE,
DE L'OXYDE DE CARBONE ET DU GAZ CARBONIQUE PAR L'OXYDE DE NICKEL,
DE L'INTERACTION DE CES GAZ EN PHASE ADSORBEE
ET DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL
DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 8 juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD
S. TEICHNER

} Examineurs



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD .

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BODIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie organique

MM. TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique Nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MICHEL	Minéralogie
MAURY	Mathématiques
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	LUBET	Physiologie
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTE

Membre correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0020

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

En témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance.

A MES AMIS

En témoignage de ma sympathie.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1955 à 1957 au laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, puis de 1960 à 1963 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous prions Monsieur le Professeur M. PRETTRE d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Nous sommes très heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à son Directeur Monsieur P. JACQUINOT.

Nous pensons à remercier Monsieur B. IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du C.N.R.S. et pour l'attention bienveillante qu'il a prêtée à notre travail.

Il nous est particulièrement agréable de remercier nos camarades E. SAMAHA, J. COUEⁱ, P. GRAVELLE et R. RANC dont le concours nous a été précieux en maintes occasions.

Nous sommes heureux de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de la boratoire qui ont su créer un climat d'amicale sympathie. Notre dette est semblable à l'égard de tous les collaborateurs de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

INTRODUCTION

L'oxydation de l'oxyde de carbone se fait aisément à haute température, mais la présence de certains matériaux de contact très actifs est nécessaire pour que cette réaction se produise à température ambiante. Quelques catalyseurs solides permettent d'effectuer la combustion de l'oxyde de carbone à des températures inférieures à 100°C. Ces matériaux de contact sont constitués par les oxydes de certains métaux des groupes I, VI, VII et VIII du tableau périodique (1). La position du nickel dans le système périodique des éléments et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de nickel laissent prévoir l'aptitude de ce composé à catalyser les réactions d'oxydo-réduction.

Les oxydes métalliques doués d'activité superficielle sont obtenus le plus souvent par des méthodes qui préservent le solide actif de tout frittage et recristallisation risquant d'entraîner une diminution des propriétés catalytiques. La décomposition thermique des sels ou hydroxydes métalliques à des températures modérées conduit à un oxyde catalyseur doté d'un maximum d'activité superficielle (2).

Depuis peu, l'oxyde de nickel tend à occuper une place importante en catalyse hétérogène. C'est un solide déjà largement étudié et dont les propriétés sont relativement aisées à suivre du fait de son seul degré d'oxydation (3). Il est le plus souvent préparé par décomposition thermique d'un sel ou de l'hydroxyde de nickel, tout comme la plupart des oxydes métalliques utilisés industriellement comme catalyseurs. Cependant, de nombreux travaux expérimentaux ont été effectués sur des films de nickel plus ou moins oxydés. Des différences notables de propriétés ont été observées (4) entre l'oxyde de nickel préparé par décomposition thermique d'un composé dissociable de ce métal et celui obtenu sous forme de film

sur du nickel métallique⁽⁵⁾.

Dans ce travail, l'oxyde de nickel engendré par dissociation thermique de l'hydroxyde à 200°C sous vide poussé⁽⁶⁾ a été choisi comme catalyseur d'oxydation de l'oxyde de carbone à la température ambiante, cette réaction présentant un intérêt certain tant du point de vue fondamental⁽⁷⁾ que du point de vue pratique⁽⁸⁾. En effet, la vitesse des réactions catalysées par l'oxyde de nickel est d'autant plus élevée (le catalyseur est d'autant plus actif) que l'oxyde a été engendré à une température plus basse⁽⁹⁾ et que la pression des produits de dissociation a été maintenue à une valeur plus faible (effet de "supersaturation")⁽¹⁰⁾.

L'oxyde de nickel engendré à partir de l'hydroxyde, à 200°C sous vide poussé, est un oxyde stoechiométrique. Contrairement aux oxydes de nickel préparés par dissociation dans l'air d'un sel⁽⁹⁾ ou de l'hydroxyde de ce métal, il ne contient pas d'excès d'oxygène. Il n'est pas semi-conducteur de type p, mais isolant électrique. Toute chimisorption d'un réactif s'effectue alors sur le solide initialement isolant et toute variation de la conductivité électrique semble traduire le sens du transfert électronique entre adsorbant et adsorbé.

En vue d'étudier le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone catalysée par l'oxyde de nickel à la température ambiante, il nous a paru nécessaire d'avoir au préalable des renseignements sur les phénomènes de chimisorption des réactifs (O_2, CO) et du produit de la réaction (CO_2). Jusqu'ici, il n'a été attaché que peu d'attention aux quantités de gaz fortement chimisorbé, ne se désorbant pas après la mise sous vide poussé de l'échantillon. Cette fraction de réactif fixé est celle qui intervient lorsque l'oxyde de nickel est ainsi désorbé avant l'introduction d'un autre réactif gazeux. Il semble que ce mode opératoire, bien mieux que l'essai de la réaction globale, renseigne sur les phénomènes qui se produisent à la surface du catalyseur^(11,33). Une attention particulière a été accordée à l'influence de la pression

gazeuse sur la chimisorption des gaz purs et l'interaction des gaz adsorbés.

Enfin, la cinétique de la chimisorption des gaz purs (O_2 , CO et CO_2) par l'oxyde de nickel a été suivie avant d'entreprendre l'étude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, elle-même réalisée à la température ambiante sous une pression du mélange des réactifs de l'ordre de 100 mm Hg.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

A- TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE

L'élaboration de l'oxyde de nickel par dissociation thermique de l'hydroxyde entraîne la libération d'un constituant volatil. Pour suivre et contrôler un tel processus, la technique gravimétrique est la plus appropriée. Grâce à une vitesse de pompage élevée conduisant à un vide dynamique très poussé, il est possible de limiter l'influence des phénomènes perturbateurs tels que la diffusion, l'adsorption ou la recombinaison de la phase volatile avec le solide.

Les méthodes volumétriques d'adsorption se prêtent mal à l'évaluation du volume de réactif restant adsorbé après la mise sous vide de l'adsorbant. Au contraire, la méthode gravimétrique permet de déterminer directement, par la variation de poids du solide, la quantité de gaz retenu soit sous une certaine pression, soit après mise sous vide de l'échantillon. De plus, l'affinité de l'oxyde de nickel pour l'oxygène et la vapeur d'eau nécessite une étanchéité parfaite de l'appareillage durant la détermination gravimétrique d'isothermes d'adsorption physique ou chimique.

La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone entraîne une diminution de la pression, le gaz carbonique formé étant condensé au fur et à mesure de sa formation. L'étude cinétique de la réaction, par mesure des variations de pression en fonction du temps, nécessite une enceinte réactionnelle à volume constant comportant un dispositif permettant le renouvellement des réactifs à la surface du

catalyseur. La technique gravimétrique associée à une telle enceinte réactionnelle permet de suivre la variation de poids de l'échantillon au cours de la réaction.

APPAREILLAGE

L'ensemble de l'appareillage utilisé se compose de trois parties :

- 1- Le groupe de pompage
- 2- La balance et le circuit réactionnel
- 3- Les dispositifs de stockage et d'introduction des gaz dans l'enceinte réactionnelle.

1 - Groupe de pompage.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion de mercure fonctionnant en continu par l'intermédiaire d'un ballon servant de réserve de vide. En cas de fuite de l'appareil ou de refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion, la sécurité de fonctionnement est assurée par des manomètres à contacts. Un piège à azote liquide rend négligeable la pression des vapeurs condensables. Une jauge de McLeod dont le diamètre du tube de compression est 0,5 mm indique la pression résiduelle.

2 - Balance et Circuit réactionnel .

L'ensemble du dispositif thermogravimétrique (figure 1) se compose d'une part de la balance proprement dite, et d'autre part du circuit réactionnel et des appareils permettant la détermination précise des pressions, la régulation thermique et la mesure des températures.

La microbalance utilisée est celle à ressort de silice du type Mc Bain⁽¹²⁾. Le ressort subit une élongation d'environ 1 mm/mg

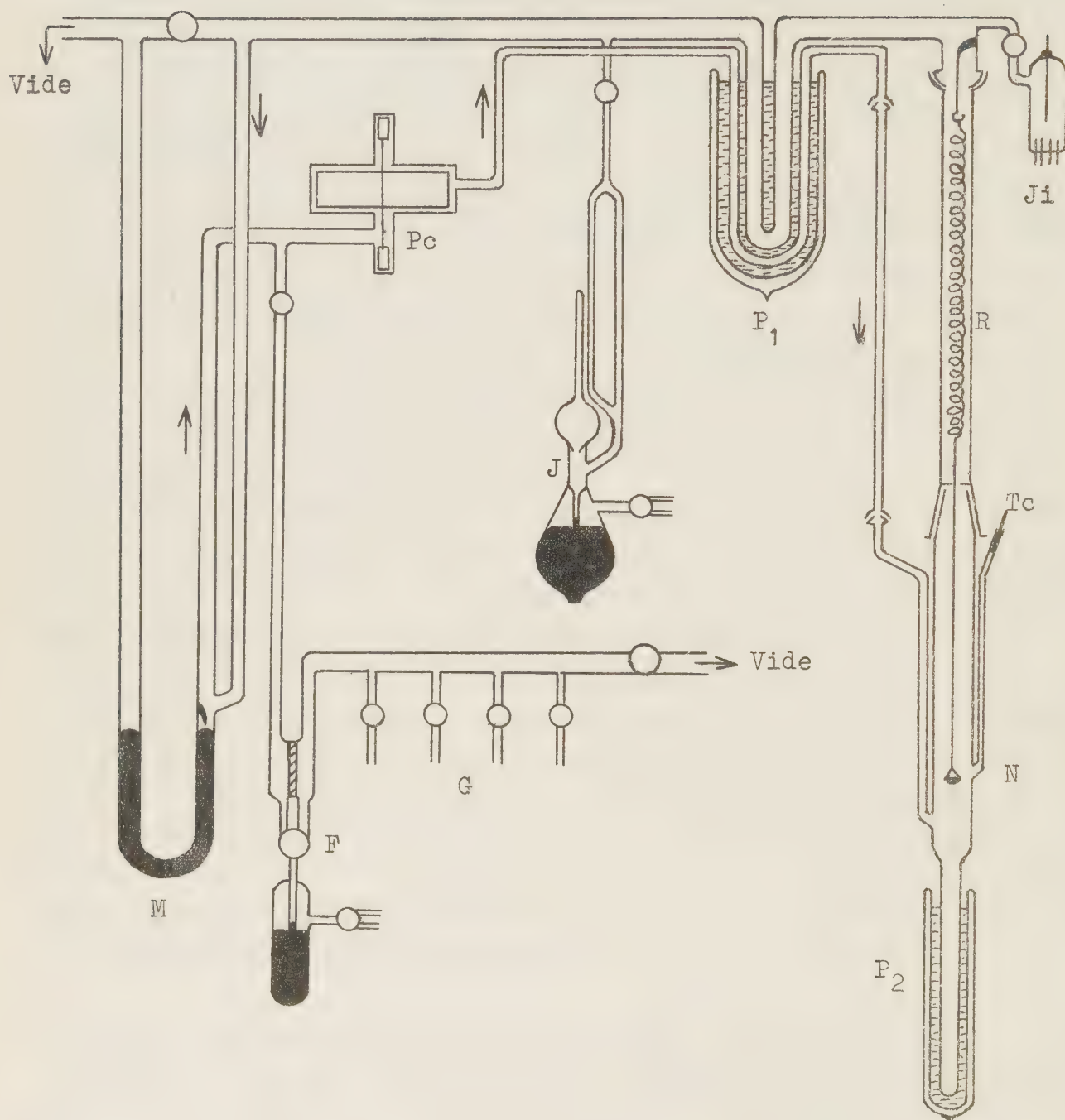
et admet une charge maximale de 500 mg.

L'enceinte à volume constant constituant le circuit réactionnel a été décrite par ailleurs de façon détaillée, notamment par MARCELLINI⁽¹³⁾ et AIGUEPERSE⁽¹⁴⁾. La pompe utilisée pour le renouvellement des gaz frais à la surface du catalyseur est du type centrifuge. Elle a pour effet d'éviter que la diffusion des réactifs ou du produit de la réaction d'oxydation ne constitue l'étape à vitesse déterminante. Les volumes où une fraction du mélange réactionnel serait soustraite à l'action de la pompe (volumes "morts") ont été diminués au maximum de manière à ce que la concentration de chaque individualité reste la même dans tout le volume de l'enceinte réactionnelle.

Trois types d'appareils permettent la détermination précise de la pression depuis 10^{-7} mm Hg jusqu'à la pression atmosphérique : une jauge à ionisation CSF EJ 1011 pour les pressions inférieures à 10^{-3} mm Hg, une jauge de McLeod dans le domaine des pressions comprises entre 10^{-3} mm Hg et 2 mm Hg, et un manomètre à mercure pour les pressions supérieures à 2 mm Hg.

Le tube laboratoire contenant la nacelle porte-échantillon peut être placé soit dans un four, soit dans un vase Dewar. La gamme de températures utilisables s'étend alors de -195°C à 1000°C . Le four est alimenté par un montage électrique "Tout ou Peu". La température est mesurée au moyen d'un potentiomètre MECI type ESPM. La régulation thermique et l'enregistrement de la température du four sont effectués à l'aide du thermocouple chromel-alumel branché sur un potentiomètre régulateur PHILIPS PR 2200/A21. Un tel dispositif permet de maintenir la température constante à un quart de degré près à la valeur de 200°C .

Afin de mesurer avec précision et de contrôler la température de l'échantillon d'oxyde de nickel pendant l'introduction du mélange réactionnel $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ et au cours de la réaction d'oxydation le tube laboratoire a été modifié (figure 2). La détermination précise de la température à l'intérieur même de la poudre d'oxyde de nickel n'autorise plus l'emploi du ressort de silice. La nacelle



Balance McBain et Circuit réactionnel

- F - Valve de Fugassi
- G - Stockage des gaz purs O_2 , CO et CO_2
- J - Jauge de McLeod de précision: $\varnothing$ du capillaire = 5 mm.
- Ji - Jauge d'ionisation du type Boyart-Alpert
- M - Manomètre à mercure
- N - Nacelle en pyrex
- Pc - Pompe à circulation
- P_1 - Piège recueillant les vapeurs de Hg
- P_2 - Piège à azote liquide destiné à condenser CO_2 formé par la réaction
- R - Ressort de silice ; sensibilité 1 mg/mm
- T - Thermo-couple Chromel-Alumel

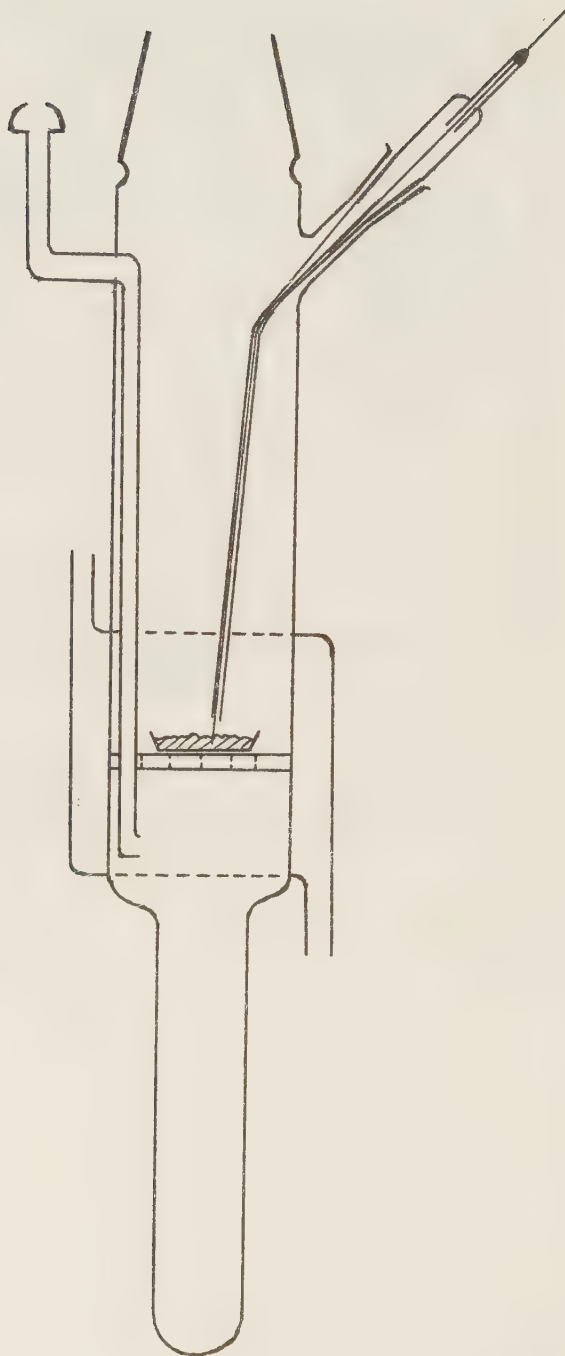


Fig. 2

contenant le catalyseur est alors posée sur une grille en pyrex solidaire du tube laboratoire et la soudure chaude du thermocouple peut être plongée au sein de l'échantillon pulvérulent. Un rodage conique permet la mise en place du thermocouple et le déplacement, dans une certaine mesure, de la soudure chaude dans toute la masse de l'oxyde de nickel. Par l'intermédiaire d'un thermostat et d'une jaquette à circulation d'eau, la température est maintenue constante à $1/10^{\circ}$ de degré près pendant toute la durée de la réaction.

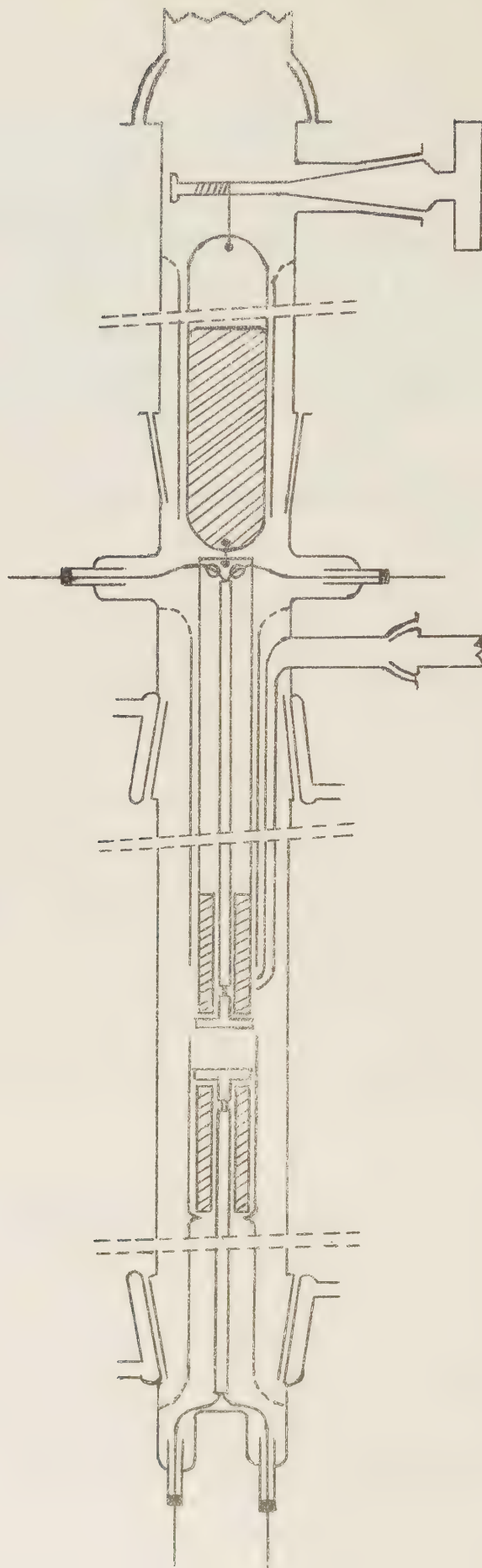
3 - Dispositifs de stockage et d'introduction des gaz dans l'enceinte réactionnelle.

Tous les gaz utilisés ont été fournis par la Société L'AIR LIQUIDE, soit en ampoules de pyrex d'un litre avec la mention "spectroscopiquement pur" (Hélium, Krypton), soit en bouteilles métalliques sous pression de 100 Kg/cm^2 et de pureté moindre (oxygène, oxyde de carbone et gaz carbonique). Des soupapes à mercure permettent de contrôler le débit des bouteilles métalliques et de limiter à une atmosphère la pression de remplissage des ballons soudés sur la rampe à gaz. Elles servent également de manomètres lors de la préparation de mélanges gazeux de composition déterminée.

Une valve de FUGASSI permet l'introduction lente des gaz dans l'enceinte réactionnelle. L'échantillon pulvérulent et le ressort de silice sont ainsi préservés des effets que produirait une entrée brutale des gaz dans une enceinte préalablement maintenue sous vide poussé.

B - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES POUDRES

La plupart des cellules de mesure de la résistance électrique décrites dans la littérature ne permettent d'utiliser que des monocristaux⁽¹⁵⁾ des matériaux frittés sous forme de pastilles⁽¹⁶⁾ ou batonnets⁽¹⁷⁾, ou des films minces⁽¹⁸⁾. La cellule de conductivité de poudres de CHAPMAN, GRIFFITH et MARSH⁽¹⁹⁾, modifiée abondam-



ment décrite par ARGHIROPOULOS⁽²⁰⁾ convient parfaitement pour notre étude.

La cellule de mesure (figure 3) est branchée en parallèle avec la microbalance Mc Bain sur l'enceinte réactionnelle décrite précédemment. Ce montage a l'avantage de permettre d'effectuer des mesures simultanées de la variation de poids de l'échantillon et de sa résistance électrique lors de la chimisorption d'un gaz.

L'oxyde de nickel est engendré "in situ" dans la cellule. Pour cela, le tube laboratoire contenant l'échantillon d'hydroxyde est placé à l'intérieur d'un four électrique. La cellule peut aussi être mise sous vide poussé (10^{-6} mm Hg.) ou sous atmosphère contrôlée.

Les mesures de la résistance ont été faites en courant continu à l'aide de l'iso-R-Mètre Lemouzy qui permet de couvrir le domaine de résistances allant de $5 \cdot 10^5 \Omega$ à $10^{16} \Omega$. Le comportement ohmique de la poudre d'oxyde de nickel a été vérifié chaque fois. Il a été admis que la conductivité du semi-conducteur polycristallin est déterminée par la conductivité superficielle⁽²¹⁾ aux jonctions entre les grains. Toutes les valeurs de la conductivité électrique ont été mesurées à la température ambiante et il est apparu qu'elles étaient très reproductibles. Les mêmes valeurs ont été notamment obtenues pour différents lots d'hydroxyde de nickel dissocié et soumis à l'action des réactifs. Egalement, pour une même expérience, il n'y a pas eu de variation de la conductivité électrique lorsque l'électrode supérieure de platine a été levée et ramenée de nouveau en contact avec la poudre d'oxyde de nickel.

C - MATIERES PREMIERES

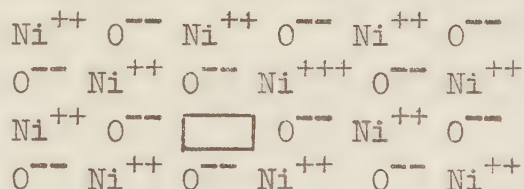
La méthode utilisée pour préparer l'hydroxyde de nickel pur fait appel au complexe ammoniacal soluble obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution de nitrate de nickel.

L'hydroxyde de nickel est précipité en chassant l'ammoniac de la solution par entraînement à la vapeur d'eau⁽⁶⁾. L'oxyde de nickel jaune clair est ensuite préparé "in situ" par dissociation de l'hydroxyde à 200°C sous la pression de 10^{-6} mm Hg^(4,22). Le solide obtenu au terme de la dissociation thermique possède la composition $\text{Ni O} - 0,16 \text{ H}_2\text{O}$, l'hydroxyde résiduel se trouvant à l'intérieur des particules recouvertes d'une croûte d'oxyde de nickel stochiométrique⁽¹³⁾.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DES GAZ PURS O_2 , CO et CO_2

L'oxyde de nickel peut être isolant ou semi-conducteur à excès d'oxygène, du type p. Son réseau possède alors des lacunes de nickel et la conductivité électrique s'effectue par l'intermédiaire des trous positifs⁽²³⁾. Les anions ayant des dimensions bien plus importantes que les cations, la structure de l'oxyde ne permet pas de loger des ions O^{--} en positions interstitielles. Il faut donc admettre que certains sites cationiques Ni^{++} sont vacants et que, pour rétablir la neutralité électrique, certains ions Ni^{++} passent à l'état d'ion Ni^{+++} .



Les propriétés électriques des semi-conducteurs de ce type dépendent de la nature du gaz ambiant, notamment de la facilité que présente ce dernier à céder ou accepter des électrons du solide (7,24,25). Lorsque l'oxyde de nickel est préparé par décomposition thermique d'un sel de nickel à une température peu élevée (400°C) dans l'air, il possède un excès d'oxygène par rapport à la quantité stoechiométrique, il est de couleur noire ou vert foncé et conduit l'électricité. Lorsque la température croît de 400°C à 900°C, la couleur varie du noir au vert-jaune en même temps que la composition de l'oxyde tend à devenir stoechiométrique et que la conductivité diminue⁽⁹⁾. L'oxyde de nickel contenant un excès d'oxygène n'est pas

un mélange de monoxyde et d'un oxyde supérieur. Il possède la structure de NiO aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des cristaux comme le démontrent les diagrammes de diffraction des électrons et des rayons X⁽³⁾.

Les mesures de conductivité électrique dans une atmosphère de gaz réactifs étaient jusqu'ici le plus souvent effectuées à des températures supérieures à 200°C⁽²⁶⁾. Or, l'oxygène du réseau de l'oxyde de nickel stoechiométrique utilisé dans ce travail^(4,6,22) est très labile puisqu'un chauffage à partir de 250°C entraîne la formation de nickel métallique^(4,22). Pour cette raison, toutes les mesures ont été faites à la température ambiante.

La chimisorption des gaz par l'oxyde de nickel et l'interaction des gaz adsorbés ont été étudiées par de nombreux auteurs. Cependant la majeure partie des travaux portaient sur des films de nickel plus ou moins oxydés^(5,27) ou sur des échantillons d'oxydes préalablement frittés^(28,29,30). Aussi, a-t-il paru nécessaire d'examiner à nouveau ce problème dans le cas du catalyseur étudié dans ce travail.

L'oxyde de nickel utilisé ici peut être qualifié de très actif^(9,10). Il possède une surface de 107 m²/g mesurée par adsorption de Krypton à la température de l'azote liquide. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées⁽³¹⁾. Le volume d'un gaz chimisorbé en couche unimoléculaire a été calculé en admettant d'une part que la chimisorption des différentes individualités a lieu sur les sites cationiques de l'oxyde de nickel et d'autre part que les plans susceptibles de se trouver à la surface du catalyseur (plans 100, 110, 111) occupent des aires égales. Ce volume est de 43 cm³/g pour l'oxyde de carbone et le gaz carbonique et de 21,5 cm³/g pour l'oxygène, en supposant que ce gaz s'adsorbe avec dissociation.

Les quantités des différents gaz chimisorbés à la température ambiante, sous la pression de 450 mm et après évacuation, sont indiquées sur le tableau I où figurent également les taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur et les résistivités corres-

pondantes du solide.

Contrairement aux résultats obtenus avec les films d'oxydes semi-conducteurs de type p formés sur le nickel⁽⁵⁾ et sur le cuivre^(7,24), le recouvrement par une couche unimoléculaire ($\theta = 1$) n'a été atteint dans aucun cas. D'autre part, l'oxygène s'adsorbe

TABEAU I

Traitement du Catalyseur	Quantité de gaz chimisorbé		Couleur	Résistivité Ω -cm
	cm ³ /g	θ		
Ni O frais	0	0	Jaune-Vert	$1,7 \cdot 10^{13}$
NiO+O ₂ {	adsorption	3,94	Noir	$1,5 \cdot 10^5$
	désorption	2,73	Noir	$2,0 \cdot 10^5$
NiO frais	0	0	Jaune-Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
NiO+CO {	adsorption	24,74	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
	désorption	8,76	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
NiO frais	0	0	Jaune-Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
NiO+CO ₂ {	adsorption	23,15	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
	désorption	9,87	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$

en quantité plus faible que l'oxyde de carbone et le gaz carbonique. Tous les gaz sont entièrement désorbés après la mise sous vide poussé de l'échantillon à 200°C. Celui-ci reprend son poids initial en accord avec les résultats de ROGINSKII⁽¹⁰⁾.

A - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

L'oxyde de nickel jaune-vert fraîchement préparé selon le procédé décrit précédemment n'est pas conducteur. Le tableau I indique une valeur élevée de la résistivité, de l'ordre de 2.10^{13} ohm-cm. Cette valeur semble représenter la résistivité propre de l'échantillon puisque celle du câble coaxial relié aux électrodes est supérieure à 2.10^{15} ohm-cm, valeur limite que peut atteindre l'appareil de mesure. La structure de l'oxyde de nickel isolant est représentée sur la figure 4a. La figure 4b représente celle du même oxyde contenant un excès d'oxygène superficiel

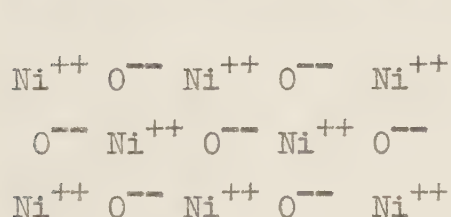


Fig. 4 a

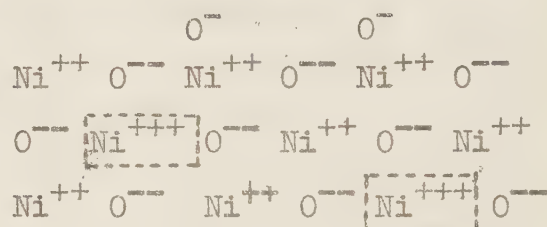


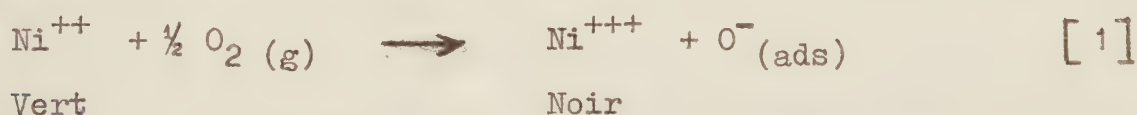
Fig. 4 b

Une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure est suffisante pour entraîner un changement de couleur de l'oxyde de nickel qui devient instantanément noir. Environ 60 à 70 % de la quantité totale d'oxygène adsorbé à l'équilibre sont adsorbés en deux minutes, temps nécessaire pour l'introduction complète du gaz dans l'enceinte réactionnelle et l'établissement de la pression de 450 mm de mercure. Simultanément, la résistivité de l'oxyde tombe à la valeur de 2.10^6 ohm-cm. La quantité d'oxygène adsorbée à saturation n'est atteinte qu'au bout de 15 à 20 heures et la valeur limite de la résistivité est de $1,5.10^5$ ohm-cm. Par la mise sous vide de l'échantillon à la température ambiante, 30 % environ du volume total d'oxygène adsorbé à saturation sont désorbés tandis que la résistivité de l'oxyde ne varie pratiquement pas.

Ces résultats obtenus sous pression d'oxygène de 450 mm de mercure ne sont sensiblement pas différents de ceux obtenus sous

pression de quelques millimètres de mercure⁽²²⁾. Seul le recouvrement de la surface est plus important, tant pour l'adsorption irréversible (θ passant de 0,08 à 0,13) que pour l'adsorption totale (θ passant de 0,12 à 0,18). Il semble donc que les caractéristiques d'adsorption réversible et irréversible de l'oxygène par Ni O ne soient pas modifiées par une très forte augmentation de la pression de ce gaz.

La mesure, à l'aide du microcalorimètre CALVET⁽³²⁾, de la chaleur différentielle d'adsorption d'oxygène par le même échantillon d'oxyde de nickel, montre⁽³³⁾ que pour une adsorption allant jusqu'à environ 2 cm³ par gramme de catalyseur, la valeur de ΔH est de 60 Kcal/mole. Des quantités supplémentaires de ce gaz s'adsorbent ensuite avec une chaleur très faible, de l'ordre de 10 Kcal/mole seulement. L'échantillon désorbé sous vide à la température ambiante adsorbe de nouveau de l'oxygène réversiblement avec une chaleur très faible. Les mesures de conductivité sont ainsi en accord avec celles de l'énergie de chimisorption. Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que l'adsorption irréversible d'oxygène entraîne la création de trous positifs mobiles dans les couches superficielles de l'oxyde (Fig. 4 b) selon la réaction :



où Ni^{+++} représente un trou positif localisé sur l'ion nickel.

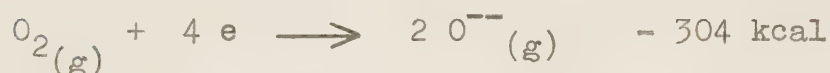
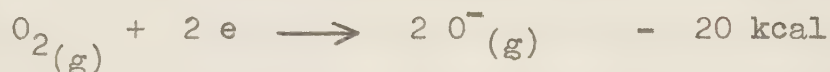
Lorsque l'oxyde obtenu après désorption à la température ambiante est traité à 200°C sous vide poussé, son poids reprend sa valeur initiale et sa couleur redevient jaune-vert. De même, la résistivité de l'échantillon redevient celle de l'oxyde stoechiométrique. Il n'y a donc pas de migration de lacunes cationiques à l'intérieur du solide entraînant l'introduction de l'oxygène dans le réseau suivant la réaction :



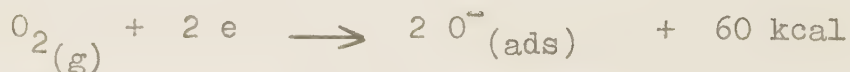
mais la destruction des trous positifs selon la réaction inverse de [1]. Seul l'ion O^- se forme exothermiquement et la réaction [2] représentant l'extraction d'un second électron et son transfert sur O^- est un processus lent à la température ambiante, mais qui devient rapide au dessus de $200^\circ C$ ⁽²⁹⁾. De plus, la forme ionisée O^- rend compte de la haute réactivité à température ambiante de l'oxygène adsorbé vis à vis de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique ⁽²²⁾.

De nombreux auteurs considèrent que seuls les sites cationiques ⁽⁵⁾, donc les ions Ni^{++} dans le cas de l'oxyde de nickel, peuvent chimisorber l'oxygène. Il est alors logique d'admettre, d'après les considérations précédentes, que la non-stoechiométrie de l'oxyde de nickel noir est uniquement de nature superficielle.

La formation des ions O^- , O_2^- et O^{--} a été, par ailleurs, discutée par WINTER ⁽²⁹⁾ à l'aide des données énergétiques de MASSEY ⁽³⁴⁾. Il est ainsi possible d'écrire les équations suivantes :



où les valeurs négatives impliquent une dépense d'énergie. En admettant que celles-ci ne sont pas trop modifiées par la présence de la surface solide, la chaleur d'adsorption d'oxygène de 60 kcal/mole déterminée par GRAVELLE ⁽³³⁾ pour un même échantillon d'oxyde de nickel, peut rendre compte de la dissociation de la molécule en atomes adsorbés et de la transformation de ceux-ci en ions $O^-(ads)$, mais pas en ions $O^{--}(ads)$.



L'excès d'énergie proviendrait de la fixation des ions O^- sur la surface du solide. Cette énergie très élevée, du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de deux atomes d'oxygène dans la molécule de ce gaz (118,3 kcal) rendrait compte de la stabilité de l'ion O^- à la surface du solide. La stabilité de celui-ci à l'état non adsorbé est en effet discutable⁽³⁵⁾.

L'oxygène est également adsorbé réversiblement à la température ambiante sans échange électronique avec le catalyseur car sa désorption n'entraîne aucune variation appréciable de la conductivité électrique (Tableau I). Sur l'oxyde cuivreux, un phénomène électrique analogue a été observé^(7,24). Lorsqu'un film de Cu_2O a été oxydé à l'état de CuO qui n'est plus semi-conducteur de type p, ses propriétés adsorbantes vis à vis des gaz O_2 , CO et CO_2 se rapprochent sensiblement de celles observées pour l'oxyde de nickel dans le présent travail. Mais en l'absence de mesure des quantités de gaz adsorbé et désorbé, les auteurs pensent que le produit d'interaction adsorbat-adsorbant est stable à la température ordinaire et qu'aucune désorption n'a lieu par la mise sous vide de l'échantillon. Il semble donc bien, dans notre cas, que l'adsorption réversible de l'oxygène corresponde à la fixation de ce gaz à la surface de l'oxyde sous forme moléculaire, non ionique.

B - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

L'adsorption réversible et irréversible de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel stoechiométrique n'entraîne aucune variation de la résistivité ni de la couleur (Tableau I). Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus sous une pression de quelques millimètres du gaz ambiant^(13,22). Cependant, sous une pression de 450 mm d'oxyde de carbone, le recouvrement de la surface devient plus important puisqu'il atteint 58 % de la couche unimoléculaire pour l'adsorption totale et 20 % pour l'adsorption irréver-

sible. Seule l'adsorption réversible de CO, c'est-à-dire la forme faible de chimisorption telle que la définit VOLKENSTEIN⁽³⁶⁾ est très sensible à une forte augmentation de la pression. En effet, les quantités d'oxyde de carbone adsorbé à l'équilibre sont respectivement de 14,08 cm³/g sous une pression de 30 mm et de 24,74 cm³/g sous une pression de 450 mm, alors que les quantités de CO adsorbé irréversiblement sont du même ordre de grandeur (6,44 cm³/g et 8,76 cm³/g).

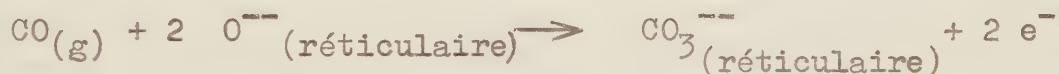
L'oxyde de carbone est un donneur d'électrons⁽²⁵⁾. Le transfert des électrons cédés par CO s'effectue sans doute dans la bande 3 d incomplète des ions nickel⁽³⁷⁾, mais ces électrons ne semblent pas mobiles à la température ambiante puisque l'oxyde demeure isolant électrique. Dans ce cas, la liaison est probablement covalente^(37,38). Si la liaison est électrovalente, les électrons de CO transférés sur les niveaux accepteurs vides du solide ne sont pas ionisés dans la bande de conductivité. L'énergie de liaison serait alors plus faible que pour un ion positif CO⁺ (39).

Toutefois, l'absence de variation de la conductivité de l'oxyde de nickel après adsorption de l'oxyde de carbone pourrait s'expliquer également par le fait que ce gaz fournit des électrons aux états superficiels du solide en diminuant la concentration des trous positifs⁽²⁵⁾. Il faut alors admettre que l'oxyde de nickel même stoechiométrique possède des trous positifs, mais en quantité suffisamment faible pour qu'une diminution de leur concentration ne puisse être détectée par la mesure de la résistivité.

Si l'on considère que l'oxyde de carbone s'adsorbe en quantité bien plus importante que l'oxygène (Tableau I) sans entraîner de variation de la conductivité, alors qu'une transition d'un semi-conducteur p en semi-conducteur n par suite d'un traitement par des gaz donneurs d'électrons est en principe possible^(19,40), il semble que la conception d'une liaison de covalence ou de coordinance plutôt qu'une liaison ionique avec des électrons de conductivité non ionisés, réponde mieux aux faits expérimentaux.

La calorimétrie⁽³³⁾ indique pour l'adsorption de quantités croissantes d'oxyde de carbone une forte chaleur différentielle d'adsorption suivie d'une chaleur plus faible. Il semblerait donc que deux mécanismes d'adsorption aient lieu successivement. D'une part, transfert des électrons de CO aux états superficiels du solide entraînant la formation d'ions positifs CO^+ et la disparition des trous positifs qui existeraient en petit nombre dans l'oxyde de nickel stoechiométrique d'autre part fixation de CO à la surface de l'oxyde par liaison covalente.

Enfin, il importe d'envisager la nature du site sur lequel s'adsorbe l'oxyde de carbone à la température ambiante. La désorption à 200°C sous vide poussé régénère l'oxyde de nickel sans aucune perte de poids supplémentaire et aucune trace de gaz carbonique n'est détectée dans le piège à azote liquide. Il est alors logique d'admettre que l'oxyde de carbone s'adsorbe sur les ions nickel et non pas sur les ions oxygène réticulaire car il formerait ainsi l'ion carbonate avec réduction partielle de l'oxyde⁽²⁴⁾ selon la réaction:

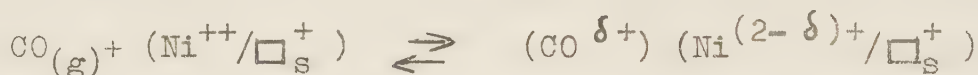


La destruction de l'ion carbonate réticulaire donnerait naissance au gaz carbonique qui n'est pas ici mis en évidence. KEIER et KUTSEVA⁽³⁰⁾ ont observé ce mécanisme de formation de l'ion carbonate réticulaire à la température ambiante et pour 10 % de la quantité totale d'oxyde de carbone adsorbé. Cependant, le taux de cette réaction demeure très faible puisqu'il ne concerne que 0,5 % du recouvrement de la surface de l'oxyde. De plus, l'oxyde utilisé par ces auteurs est obtenu par décomposition du carbonate de nickel dans l'air à 900°C. GARNER⁽⁴¹⁾ estime que toutes les fois que, par désorption, l'oxyde de carbone est récupéré non oxydé, il doit s'adsorber sur les ions métalliques. WINTER⁽²⁹⁾ ayant enrichi la surface de l'oxyde de nickel en ^{18}O n'a pas pu mettre en évidence l'échange de cet oxygène avec l'oxyde de carbone ou le gaz carboni-

que adsorbés à la température ambiante sur un solide désorbé au préalable. Cet échange pourrait avoir lieu sur une surface désoxygénée si l'oxyde de carbone ou le gaz carbonique étaient adsorbés avec formation d'ion carbonate. Mais une faible fraction de l'oxygène réticulaire superficiel (0,34 %) subit l'échange lorsque l'oxyde de carbone est mélangé avec de l'oxygène en vue de la réaction catalytique d'oxydation. Aussi WINTER considère que cette réaction se produit par le mécanisme d'extraction d'oxygène réticulaire sur quelques sites peu nombreux et il admet qu'une faible fraction de l'oxyde de carbone s'adsorbe sous forme d'ion carbonate. Il formule l'équation d'adsorption de CO en utilisant les symboles de REES⁽⁴²⁾ :



alors que l'adsorption de l'oxyde de carbone sur les sites cationiques, préférée par STONE^(43,44) s'exprimerait de la façon suivante:



Pour des températures plus élevées, le premier mécanisme intervient probablement pour une part importante, comme il intervient du reste à la température ambiante avec Cu_2O . Mais pour l'oxyde de nickel à la même température, le phénomène d'interaction des gaz réactifs étudié plus loin et l'adsorption d'argon^(13,45) semblent indiquer que l'oxygène et l'oxyde de carbone s'adsorbent sur les mêmes sites cationiques.

La composition de l'oxyde de nickel est $\text{NiO} \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O}$. Sa surface spécifique étant de $107 \text{ m}^2/\text{g}$, environ un ion Ni^{++} sur cinq ou six se trouve à la surface du solide. Il reste par ailleurs une molécule d'eau pour six ions nickel et il serait possible de considérer cette eau comme liée sous forme hydroxylique à l'ion Ni^{++} présent à la surface. Mais deux faits s'opposent à cette interprétation. D'une part, il a été montré^(13,22) que la réaction de

dissociation thermique de l'hydroxyde de nickel est du type topo-chimique, ce qui permet de localiser l'eau restante à l'intérieur des particules du solide et non pas à la surface. D'autre part, lorsque l'hydroxyde est dissocié à 240°C sous la pression de 4,58 mm de mercure de vapeur d'eau en fournissant l'oxyde de composition $\text{NiO}-0,23\text{H}_2\text{O}^{(13,22)}$, ce dernier ne chimisorbe pas les gaz tels que CO , O_2 et CO_2 , pas plus que l'hydroxyde de nickel original. Par conséquent, lors de la dissociation thermique sous pression de vapeur d'eau, l'hydroxyde de nickel se reforme à la surface du solide alors que la dissociation thermique sous vide poussé entraîne la formation d'oxyde à la surface comme le montrent ses propriétés de chimisorption.

C - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

Le gaz carbonique s'adsorbe également de façon réversible et irréversible sur l'oxyde de nickel stoechiométrique, sans variation de résistivité ni de couleur (Tableau I). Bien que le gaz carbonique soit accepteur d'électrons comme l'oxygène⁽²⁵⁾, il faut admettre que le mécanisme d'adsorption de CO_2 doit être comparable à celui de l'adsorption de CO , par liaison essentiellement covalente.

La formation d'un ion carbonate CO_3^{--} avec l'ion O^{--} du réseau doit être exclue à la température ambiante. En effet, après adsorption de gaz carbonique, la chimisorption d'autres gaz tels que l'oxygène et l'oxyde de carbone n'est plus possible sous une pression de quelques millimètres⁽²²⁾. Sous forte pression, l'oxygène de la phase gazeuse s'adsorbe, mais en quantité très faible ($0,84\text{ cm}^3/\text{g}$) et seule une adsorption réversible d'oxyde de carbone est possible. Cet empoisonnement quasi total du catalyseur par le gaz carbonique ne peut s'expliquer que si le gaz carbonique reste adsorbé sur les ions Ni^{++} superficiels sans migrer dans le réseau sous forme de CO_3^{--} réticulaire. Ainsi, tout comme l'oxygène,

l'oxyde de carbone doit s'adsorber, tout au moins pour l'adsorption irréversible, sur les sites cationiques auxquels il n'a plus accès si le gaz carbonique est adsorbé au préalable.

D - CONCLUSIONS

Les gaz réactifs (oxygène, oxyde de carbone) et le produit (gaz carbonique) de la réaction catalytique d'oxydation de l'oxyde de carbone s'adsorbent réversiblement et irréversiblement à la température ambiante sur l'oxyde de nickel stoechiométrique. A l'inverse des résultats obtenus par de nombreux auteurs, le recouvrement de la surface du catalyseur par une couche unimoléculaire n'a été atteint dans aucun cas. De plus, l'oxygène s'adsorbe en quantité bien plus faible que l'oxyde de carbone et le gaz carbonique. Enfin, par mise sous vide poussé à 200°C de l'échantillon d'oxyde de nickel, tous les gaz sont intégralement désorbés. Le catalyseur redevient stoechiométrique et reprend son poids initial.

Au cours de la chimisorption de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, la formation d'un ion carbonate ou bicarbonate avec participation de l'oxygène du réseau de l'oxyde de nickel n'a pas été mise en évidence à la température ambiante. Seul l'oxygène s'adsorbe avec échange électronique avec le catalyseur et la conductivité électrique, due à la présence d'ions $O^{\cdot-}$ adsorbés et formation de trous positifs Ni^{+++} , augmente fortement. Bien que le gaz carbonique soit accepteur d'électrons comme l'oxygène, il est plus logique d'admettre que ce gaz s'adsorbe par liaison covalente tout comme l'oxyde de carbone. En effet, pour l'un et l'autre de ces deux gaz, la conductivité ne varie pas lors de la chimisorption et l'oxyde de nickel demeure isolant.

Enfin, au point de vue énergétique⁽³³⁾, l'oxygène est le plus fortement lié à la surface du catalyseur. La chaleur différen-

tielle d'adsorption de ce gaz est de 60 kcal/mole alors qu'elle n'est que de 30 kcal/mole pour l'oxyde de carbone et le gaz carbonique.

CHAPITRE III

INTERACTION DES GAZ ADSORBES A LA SURFACE DE L'OXYDE DE NICKEL

Les différents gaz sont adsorbés sous une pression de 450 mm Hg suivant les séquences indiquées dans le Tableau II . Toute adsorption d'un gaz est précédée d'une mise sous vide de l'oxyde de nickel à la température ambiante, ce qui provoque la désorption de la fraction adsorbée réversiblement.

A - SEQUENCE O_2 - CO - O_2

L'oxyde de nickel contenant de l'oxygène préadsorbé sous forme d'ion O^- est noir et sa résistivité est de $2 \cdot 10^5$ ohm-cm (étape A2). Une adsorption d'oxyde de carbone sur un tel oxyde entraîne un changement de couleur du noir au vert et la résistivité reprend la valeur caractéristique de l'oxyde initial stoechiométrique (étapes A3 et A4). L'adsorption est très rapide puisqu'en cinq minutes la couleur vire au vert, la résistivité atteint la valeur de $4 \cdot 10^{10}$ ohm-cm et la quantité d'oxyde de carbone adsorbé représente plus de 50 % de la quantité totale de ce gaz susceptible de s'adsorber. Ces résultats, identiques à ceux obtenus sous faible pression du gaz ambiant^(13,22,45), sont analogues à ceux obtenus pour un film de Cu_2O ⁽²⁴⁾ mais différents de ceux enregistrés pour un film de NiO préparé par oxydation superficielle du nickel⁽⁵⁾. En effet, DELL et STONE⁽⁵⁾ postulent la formation du complexe adsorbé CO_3 qui ne pourrait se trouver que sous forme d'ion carbonate CO_3^{--} ou bicarbonate CO_3^- . Ces auteurs suggèrent que l'adsorp-

TABLEAU II

	Traitement	O_2 cm ³ /g θ		CO cm ³ /g θ		CO_2 cm ³ /g θ		Couleur	Résistivité Ω - cm
A	NiO frais							Jaune-vert	$1,7 \cdot 10^{13}$
1	+ O ₂ a	3,94	0,18					Noir	$1,5 \cdot 10^5$
2	d	2,73	0,13					Noir	$2,0 \cdot 10^{13}$
3	+ CO a			19,75	0,46			Vert	$1,7 \cdot 10^{13}$
4	d			8,85	0,20			Vert	$3,5 \cdot 10^{13}$
5	+ O ₂ a	6,24	0,29					Noir	$8,0 \cdot 10^5$
6	d	6,24	0,29					Noir	$8,0 \cdot 10^5$
B	NiO frais							Jaune-vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
1	+ CO a			24,74	0,58			Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
2	d			8,76	0,20			Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
3	+ O ₂ a	4,83	0,22					Noir	$5,0 \cdot 10^5$
4	d	4,38	0,20					Noir	$1,0 \cdot 10^6$
5	+ CO a			17,73	0,41			Vert	$1,3 \cdot 10^{11}$
6	d			8,76	0,20			Vert	$1,7 \cdot 10^{13}$
C	NiO frais							Jaune-vert	$1,6 \cdot 10^{13}$
1	+ O ₂ a	3,94	0,18					Noir	$2,0 \cdot 10^5$
2	d	2,40	0,11					Noir	$3,0 \cdot 10^5$
3	+ CO ₂ a					22,06	0,51	Noir	$3,0 \cdot 10^5$
4	d					8,38	0,20	Noir	$3,0 \cdot 10^5$
5	+ O ₂ a	2,40	0,11					Noir	$2,0 \cdot 10^5$
6	d	2,40	0,11					Noir	$3,0 \cdot 10^5$
7	+ CO a			8,48	0,20			Vert	$2,5 \cdot 10^{11}$
8	d			0	0			Vert	$1,5 \cdot 10^{13}$
D	NiO frais							Jaune-vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
1	+ CO ₂ a					23,15	0,54	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
2	d					9,87	0,23	Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
3	+ O ₂ a	0,84	0,04					Noir	$1,0 \cdot 10^6$
4	d	0,33	0,02					Noir	$2,0 \cdot 10^6$
5	+ CO ₂ a					23,63	0,55	Noir	$3,0 \cdot 10^6$
6	d					11,29	0,26	Noir	$3,0 \cdot 10^6$
7	+ CO a			5,18	0,12			Vert	$2,0 \cdot 10^{11}$
8	d			0	0			Vert	$2,0 \cdot 10^{13}$
	a adsorption								
	d désorption								

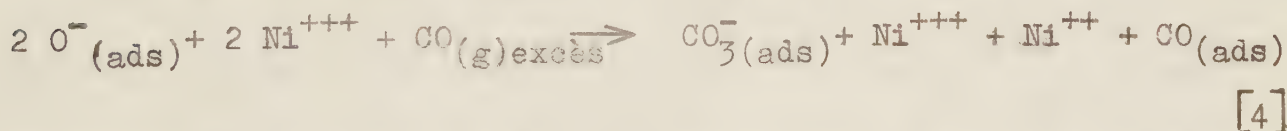
tion de CO sur une surface ayant adsorbé au préalable de l'oxygène entraîne la libération d'un site d'adsorption. Chaque molécule d'oxyde de carbone réagirait avec deux ions O^- adsorbés pour former le complexe CO_3^- adsorbé sur l'un des deux sites occupés auparavant par l'oxygène. Enfin, les sites devenus libres seraient capables d'adsorber ultérieurement de l'oxygène. Mais la présence du complexe ionique adsorbé CO_3^- ou $CO_3^{\cdot-}$ devrait maintenir la présence de trous positifs ou d'ions Ni^{+++} dans notre oxyde de nickel. Or les résultats du Tableau II indiquent que la résistivité croît pour devenir celle de l'oxyde initial.

Aussi, seule la formation de gaz carbonique adsorbé peut être envisagée dans cette étape, selon la réaction :

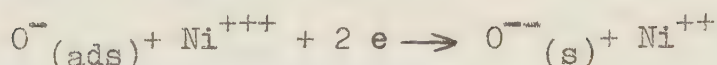


La présence d'un excès de $CO(\text{ads})$ s'explique par le fait que la quantité d'oxyde de carbone adsorbé au cours des étapes A3 et A4, aussi bien sous forte pression de ce gaz (Tableau II) que sous faible pression⁽²²⁾ est supérieure à la quantité théoriquement nécessaire pour saturer tous les ions $O^-(\text{ads})$ présents à la surface du catalyseur après l'étape A2.

La formation du complexe $CO_3^-(\text{ads})$ selon la réaction:



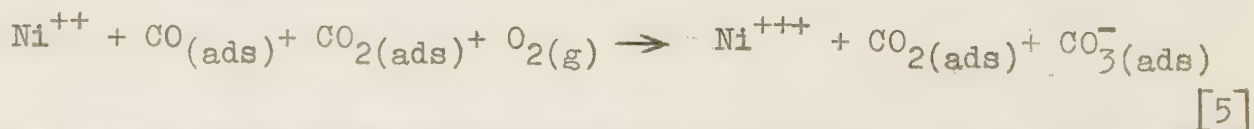
ne saurait être envisagée dans le cas présent. En effet, ce mécanisme implique que la coloration noire de l'oxyde de nickel devrait persister après admission de CO, ainsi qu'une certaine conductivité électrique par suite de l'élimination incomplète des trous positifs. Si l'oxyde de carbone réagissait avec l'ion oxygène réticulaire, les réactions suivantes conduisant au solide vert et isolant devraient être envisagées:



Mais outre que ce mécanisme implique le transfert d'un deuxième électron sur l'ion oxygène, il est difficile d'admettre que l'oxyde de carbone réagisse à la température ambiante avec l'oxygène du réseau plutôt qu'avec de l'oxygène adsorbé, bien plus labile, puisqu'il se désorbe intégralement à 200°C.

Il est ainsi possible de conclure que la réaction entre l'oxygène adsorbé et l'oxyde de carbone de la phase gazeuse engendre du gaz carbonique selon la réaction [3]. Seule une fraction de CO adsorbé en excès peut se désorber dans l'étape A4 puisqu'il n'est pas recueilli de CO₂ dans le piège à azote liquide. Enfin, il faut noter que la réaction [3] est rapide et que le gaz carbonique formé reste très fortement adsorbé à la température ambiante.

Dans l'étape suivante (A5) où de l'oxygène est admis dans l'enceinte réactionnelle, le CO adsorbé en excès ne saurait réagir avec ce gaz pour donner le CO₂ adsorbé. Dans ce cas, ni la résistance ni la coloration ne seraient modifiées. Au contraire, il apparaît d'après les résultats du Tableau II que la résistivité diminue jusqu'à la valeur de 8.10^5 ohm-cm tandis que la couleur vire instantanément du vert au noir. Il y a donc formation de trous positifs ou d'ions Ni⁺⁺⁺. Ces résultats ne s'expliquent que si l'interaction entre le CO adsorbé et l'oxygène gazeux conduit au complexe CO₃⁻ selon la réaction:



[5]

En effet, l'oxyde de nickel frais saturé de CO adsorbe également

de l'oxygène gazeux (étapes B3 et B4) alors que le même oxyde frais saturé de CO_2 n'en adsorbe pas, du moins en quantité notable, même si la pression est importante (étapes D3 et D4). De ces considérations, il ressort que l'adsorption d'oxygène sur une surface contenant un autre gaz ne semble possible que parce que ce gaz réagit.

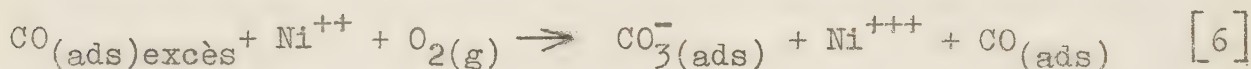
La réaction [5] est également en accord avec la stoechiométrie des quantités de gaz adsorbés. Le calcul fait à partir des données expérimentales obtenues sous faible pression⁽²²⁾ peut à nouveau être vérifié pour les résultats indiqués par le Tableau II. D'après l'équation [3], 2,73 cm³/g d'oxygène réagissent avec 5,46 cm³/g de CO pour donner 5,46 cm³/g de gaz carbonique et dans l'étape A4, il doit rester un excès de 3,39 cm³/g d'oxyde de carbone. Ceux-ci nécessitent d'après la réaction [5] 3,39 cm³/g d'oxygène pour former l'ion CO_3^- (ads). Or, dans l'étape A5, la quantité d'oxygène adsorbée est de 3,51 cm³/g, valeur en bon accord avec celle de 3,39 cm³/g compte tenu des erreurs expérimentales. De tels résultats ont été enregistrés par ailleurs⁽⁴⁾. Enfin, la formation du complexe CO_3^- (ads) selon la réaction [5] a été également mise en évidence par la calorimétrie⁽³³⁾. La chaleur de 134 kcal/mole observée pour cette réaction ne peut en effet correspondre qu'à la formation de CO_3^- (ads) et non pas à une adsorption d'oxygène (60 kcal/mole).

Aucune désorption n'est observée après la mise sous vide de l'échantillon à la température ambiante (étape A6) et la résistivité du solide ne varie pas (Tableau II). Il se confirme donc que le complexe CO_3^- (ads) est très stable en l'absence de CO gazeux. Par contre, il est intégralement détruit par désorption à 200°C et l'oxyde initial stoechiométrique est régénéré.

B - SEQUENCE CO - O₂ - CO

L'adsorption d'oxygène (4,83 cm³/g) sur une surface contenant de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé (8,76 cm³/g) est possible (étape B₃). Le rapport volumétrique entre CO et O₂ adsorbés correspond à une composition intermédiaire entre CO₂ et CO₃, tout comme sous faible pression^(4,22). Cependant sous pression de 450 mm de gaz ambiant, ce rapport est plus voisin de celui conduisant à la formation de CO₂. Mais dans ce cas, la couleur verte devrait persister et la résistivité ne pas varier. Or les résultats du Tableau II indiquent la présence d'un produit d'interaction adsorbé sous forme ionique, donc avec création de trous positifs. De plus, la couleur de l'échantillon vire instantanément du vert au noir.

Les études calorimétriques^(5,33) et thermogravimétriques sous faible pression gazeuse⁽²²⁾ conduisent à envisager pour l'étape B₃ la formation du complexe CO₃⁻(ads) et la présence d'un excès d'oxyde de carbone en phase adsorbée selon la réaction :



La présence d'ions O⁻_(ads) doit être exclue car l'adsorption ultérieure de CO (étapes B₅ et B₆) serait irréversible par suite de la réaction de ce gaz avec O⁻_(ads) pour former le gaz carbonique selon la réaction [3] comme dans les étapes A₃ et A₄. Or, seule une nouvelle adsorption réversible de CO est possible (étapes B₅ et B₆).

Lorsque l'oxygène s'adsorbe sous faible pression sur une surface contenant de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé, le produit d'interaction formé, CO₃⁻(ads), est stable à la température ambiante puisqu'aucune variation de poids n'est enregistrée par la mise sous vide de l'échantillon dans l'étape analogue à B₄⁽²²⁾. Si les chimisorptions sont effectuées sous pression de 450 mm Hg,

la stabilité de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est moindre. En effet, les résultats du Tableau II indiquent une faible désorption au cours de l'étape B_4 , et simultanément la résistivité augmente de $5 \cdot 10^5$ à $1 \cdot 10^6$ ohm-cm. Le gaz qui se désorbe ne peut être l'oxygène puisqu'au cours des étapes A_5 et A_6 , étapes de formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ également à partir de l'oxygène de la phase gazeuse et de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé, aucune désorption n'a été enregistrée et aucune trace de CO_2 recueillie dans le piège à azote liquide. De plus, tout le CO adsorbé en excès a été converti en $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ (étape A_5). Le gaz qui se désorbe ne peut être non plus l'oxyde de carbone, bien que celui-ci soit adsorbé en excès, puisque seul CO adsorbé irréversiblement est présent à la surface de l'oxyde de nickel dans les étapes B_3 et B_4 . Il est alors logique de penser que la désorption enregistrée au cours de l'étape B_4 est due au gaz carbonique. En effet, après désorption à la température ambiante, 0,86 cm³/g de CO_2 sont condensés dans le piège à azote liquide et cette quantité correspond très exactement à la perte de poids subie par l'échantillon au cours de cette étape. La légère augmentation de la résistivité constatée après mise sous vide à la température ambiante (étape B_4) peut s'expliquer par la destruction partielle du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ qui en présence d'un excès de $\text{CO}(\text{ads})$ conduit au gaz carbonique selon la réaction :



D'après les données thermochimiques de DELL et STONE⁽⁵⁾ cette réaction serait endothermique (18 kcal) donc peu probable. Pour l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail, GRAVELLE⁽³³⁾ a pu mettre en évidence que pour de très faibles taux de recouvrement de la surface, la réaction [7] est également endothermique (56 kcal), mais lorsque le recouvrement atteint sa valeur maximale, celle-ci devient légèrement exothermique (5 kcal). La réaction [7] apparaît donc possible pour la fraction des individualités $\text{CO}(\text{ads})$ et $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ faiblement liées avec la surface du solide. Ce résultat est en

accord avec le faible taux de réaction (9 %) observé pour la réaction [7] à la température ambiante.

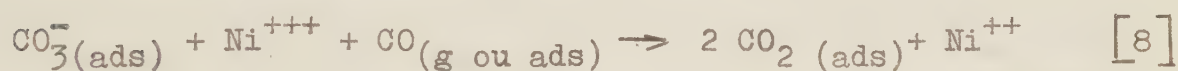
Sous faible pression^(22,45), la destruction partielle de l'ion CO_3^- (ads) par le CO adsorbé en excès n'a pas été enregistrée dans l'étape analogue à B_4 . Deux faits peuvent expliquer cette différence de comportement selon que les gaz sont adsorbés sous faible ou sous forte pression. D'une part, la différence entre les quantités de CO_3^- (ads) formé sous forte (4,83 cm³/g) et sous faible pression (4,30 cm³/g) représente aux erreurs d'expérience près la quantité de CO_3^- (ads) (0,45 cm³/g) décomposable par CO (ads) au cours de l'étape B_4 . Cette quantité supplémentaire d'ion CO_3^- (ads) formé lorsque la pression gazeuse est importante ne peut être liée au solide qu'avec une énergie de liaison faible, en accord avec les résultats de la calorimétrie. D'autre part, la réaction 7 se produit entre les individualités chimisorbées CO et CO_3^- . Or, la quantité de CO (ads) susceptible de décomposer une fraction de l'ion CO_3^- (ads) est deux fois supérieure sous pression de 450 mm Hg. La probabilité pour qu'un ion CO_3^- (ads) réagisse avec une molécule de CO adsorbée sur un site voisin augmente donc avec la pression.

Lors des étapes B_5 et B_6 , seule une adsorption réversible d'oxyde de carbone semblerait possible car le poids de l'échantillon à l'issue de l'étape B_6 est identique à celui enregistré en fin de l'étape B_4 . Une augmentation très nette de la résistivité se manifeste cependant dans l'étape B_5 et celle-ci croît encore après mise sous vide de l'échantillon (étape B_6) pour atteindre la valeur de $1,7 \cdot 10^{13}$ ohm-cm qui est la résistivité de l'oxyde de nickel initial. Simultanément, la couleur vire du noir au vert. Ce comportement peut s'expliquer de deux manières.

L'oxyde de nickel qui était semi-conducteur du type p après l'étape B_4 devient plus résistant en adsorbant un donneur d'électrons tel que le CO. La mobilité ou le nombre de porteurs de charges sont susceptibles de diminuer sous l'action de CO^(7,24,46) et le phénomène global se traduit par une augmentation de la résistivité.

Mais comme une très faible quantité de CO_2 (0,5 cm³/g) sous faible pression et une quantité plus importante (1,86 cm³/g) sous forte pression se trouve condensée dans le piège à azote liquide au cours des étapes B_5 et B_6 , il est très probable qu'une partie au moins du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est détruite en présence de CO gazeux ou adsorbé pour engendrer le gaz carbonique. Comme il a été indiqué précédemment (Chapitre II), le gaz carbonique pur est très fortement adsorbé par l'oxyde de nickel. Lors des étapes B_5 et B_6 , bien que la pression partielle de CO_2 soit extrêmement faible dans les conditions de l'expérience, ce gaz ne se désorbe que très partiellement. L'auto inhibition du catalyseur par le gaz carbonique au cours de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone⁽⁴⁷⁾ proviendrait de cette étape, même si le CO_2 est piégé au fur et à mesure de sa formation.

Ainsi, les étapes B_5 et B_6 peuvent s'écrire :



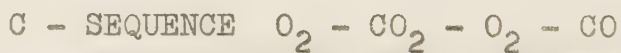
Sous faible pression, la décomposition de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ demeure peu importante car les mesures gravimétriques⁽²²⁾ indiquent que sensiblement tout l'oxyde de carbone adsorbé dans l'étape analogue à B_5 est désorbé après mise sous vide de l'échantillon, et la quantité de CO_2 récupérée dans le piège à azote liquide est de l'ordre de 0,5 cm³/g seulement. Parallèlement, la résistivité de l'échantillon augmente⁽⁴⁵⁾ mais la valeur finale de celle-ci accuse toujours la présence d'une forme ionique $\text{CO}_3^-(\text{ads})$.

Sous forte pression, si l'adsorption de l'oxyde de carbone apparaît également réversible, la destruction du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est totale comme le montre le retour de la résistivité à la valeur initiale. L'échantillon d'oxyde de nickel redevient vert et isolant tout comme l'oxyde stoechiométrique. Une fraction seulement de CO_2 (1,86 cm³/g), représentant 21 % de la quantité totale de CO_2 engendré par la destruction complète du $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, se désorbe

et se trouve condensée dans le piège à azote liquide. Il faut donc admettre que les sites superficiels occupés préalablement par les ions $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ sont ensuite susceptibles de chimisorber, irréversiblement pour la plupart d'entre eux, le gaz carbonique formé par action de l'oxyde de carbone. Ainsi, une fraction seulement du gaz carbonique, celle qui est adsorbée sur les sites les moins actifs, se désorbe à la température ambiante dans l'étape B_6 . Tout comme au cours des étapes B_3 et B_4 , il apparaît de nouveau que seule la fraction de $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ faiblement liée avec la surface du solide conduit, du fait de sa destruction par l'oxyde de carbone, au gaz carbonique en phase gazeuse.

La désorption de $1,86 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 au cours des étapes B_5 et B_6 devrait entraîner une diminution du poids de l'échantillon si l'adsorption de CO est totalement réversible. Il ne semble pas qu'il en soit ainsi et le fait que le poids du catalyseur dans l'étape B_6 soit identique à celui enregistré dans l'étape B_4 , montre que très vraisemblablement les sites rendus libres par la désorption partielle de CO_2 sont susceptibles d'adsorber en quantité correspondante de l'oxyde de carbone de la phase gazeuse. Une faible adsorption irréversible de CO, de l'ordre de $1,86 \text{ cm}^3/\text{g}$, doit donc se produire au cours des étapes B_5 et B_6 .

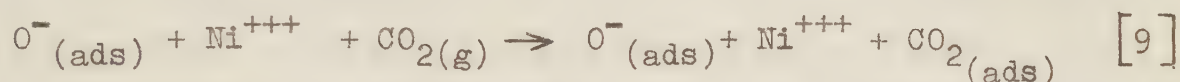
Finalement, il n'est pas nécessaire de faire appel à la qualité de CO en tant que donneur d'électrons pour expliquer les phénomènes électriques qui se produisent au cours des étapes B_5 et B_6 . La destruction du complexe $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ en présence de l'oxyde de carbone rend mieux compte des résultats expérimentaux.



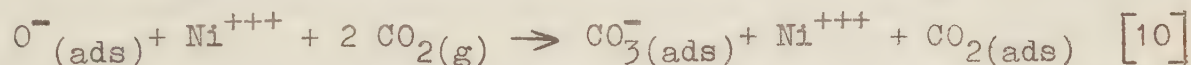
Le gaz carbonique s'adsorbe réversiblement et irréversiblement sur une surface de NiO contenant de l'oxygène adsorbé sous forme d'ions $\text{O}^{\text{--}}$. Si la quantité de CO_2 adsorbé réversiblement est bien plus importante sous forte pression (Tableau II)

que sous faible pression⁽²²⁾, les quantités de CO₂ fixé irréversiblement sont du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, l'adsorption de CO₂ est très rapide et 90 % de la quantité de CO₂ adsorbé à l'équilibre sont fixés en quinze minutes. La réaction entre l'oxygène adsorbé et le CO₂ de la phase gazeuse se fait sans création de nouveaux trous positifs ou ions Ni⁺⁺⁺ puisqu'il n'est pas observé de variation de la résistivité de l'échantillon pendant l'adsorption et après la désorption de CO₂ (étapes C₃ et C₄)

Deux interprétations peuvent rendre compte de ces résultats expérimentaux. D'une part, adsorption du gaz carbonique sans réaction de celui-ci avec les ions O⁻_(ads) présents à la surface du solide, selon l'équation:

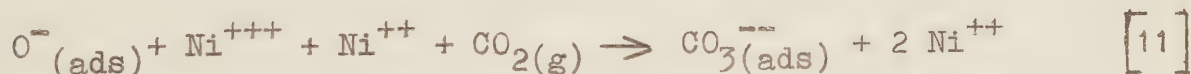


D'autre part, formation du complexe CO₃⁻_(ads) et adsorption d'un excès de gaz carbonique selon la réaction :



Il sera montré plus loin, lors de l'adsorption de CO dans les étapes C₇ et C₈ que seule la réaction [10] peut être prise en considération.

Le complexe adsorbé semble bien être l'ion bicarbonate. En effet, la formation de l'ion carbonate CO₃⁻⁻ entrainerait la création de nouveaux trous positifs, donc une diminution de la résistivité selon la réaction :



COURTOIS⁽¹¹⁾ a obtenu pour l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail, des spectres infrarouges semblables pour l'adsorption du gaz carbonique sur une surface fraîche d'oxyde ou sur une surface

contenant de l'oxygène préalablement adsorbé. Il interprète ces résultats en admettant une structure de résonance entre le gaz carbonique adsorbé sur un ion Ni^{++} et les quatre atomes d'oxygène $\text{O}^{\text{---}}$ du réseau d'une part, ou les quatre ions O^- adsorbés d'autre part.

EICHENS et PLISKIN⁽⁴⁸⁾ ont également étudié à l'aide de la spectroscopie infrarouge, l'adsorption du gaz carbonique sur des films d'oxyde de nickel. Par analogie avec les bandes des spectres de la plupart des bicarbonates solides⁽⁴⁹⁾, ces auteurs interprètent leurs résultats expérimentaux par la formation d'un ion bicarbonate $\text{CO}_3^{\text{---}}$ par interaction entre CO_2 et l'oxygène superficiel réticulaire $\text{O}^{\text{---}}$. Cependant, il semble bien d'après les travaux de DELL et STONE⁽⁵⁾ que cet oxyde de nickel contienne un excès d'oxygène superficiel. Il est donc plus vraisemblable d'admettre que l'échantillon préparé par EICHENS et PLISKIN adsorbe du gaz carbonique à 25°C et que ce gaz réagit sans doute avec l'excès d'oxygène pour donner le complexe $\text{CO}_3^{\text{---}}(\text{ads})$. En effet, après la chimisorption du gaz carbonique, l'adsorption d'autres gaz (CO et O_2) sur l'oxyde de nickel étudié dans le présent travail est pratiquement nulle comme il le sera montré plus loin. Cette inhibition du catalyseur par le gaz carbonique ne peut s'expliquer que si celui-ci reste adsorbé sur les sites Ni^{++} superficiels, sans migrer tout au moins à la température ambiante, dans le réseau sous forme de $\text{CO}_3^{\text{---}}$ réticulaire.

L'adsorption d'oxygène n'est plus possible sur une surface d'oxyde de nickel contenant le complexe $\text{CO}_3^{\text{---}}(\text{ads})$ et un excès de $\text{CO}_2(\text{ads})$ (étape C_4). Parallèlement, aucune diminution de la résistivité de l'échantillon n'est observée (étapes C_5 et C_6). Il apparaît donc que la réaction entre CO_2 adsorbé et l'oxygène de la phase gazeuse selon l'équation :



ne puisse se produire sur un catalyseur qui ne possède plus de sites

libres suffisamment actifs pour dissocier en atomes la molécule d'oxygène.

Sur une surface contenant le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et un excès de CO_2 adsorbé (étape C_6), une adsorption d'oxyde de carbone apparemment réversible est possible (étapes C_7 et C_8). Elle est plus importante sous forte pression (8,48 cm³/g) que sous faible pression (1,09 cm³/g)⁽²²⁾. La résistivité accuse une augmentation comparable à celle observée dans les étapes B_5 et B_6 . L'échantillon redevient vert et sa résistivité reprend la valeur de l'oxyde stoechiométrique initial (étape C_8). La disparition des trous positifs au cours des étapes C_7 et C_8 peut être due soit à la formation de CO_2 fortement adsorbé par interaction entre les ions $\text{O}^-(\text{ads})$ et l'oxyde de carbone si l'on admet la réaction [9] dans les étapes C_3 et C_4 , soit à la destruction de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par l'oxyde de carbone si l'on admet dans les mêmes étapes, la réaction [10]. L'interaction entre ions $\text{O}^-(\text{ads})$ et CO gazeux est rapide (étapes A_3 et A_4). En une heure environ, l'échantillon redevient vert et sa résistivité atteint la valeur de $1,7 \cdot 10^{13}$ ohm-cm. Au contraire, la destruction de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par l'oxyde de carbone est très lente à la température ordinaire et nécessite 24 heures pour que l'échantillon redevienne vert et isolant (étapes B_5 et B_6). La seule hypothèse valable pour les étapes C_3 et C_4 réside donc dans la formation de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ selon la réaction [10].

Quel que soit le mécanisme de formation de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, (réaction [6] ou [10]), celui-ci est détruit partiellement (sous faible pression) ou totalement (sous forte pression) en présence de l'oxyde de carbone. Sous faible pression, la quantité de CO_2 désorbable et récupéré dans le piège à azote liquide n'est pas détectable. Sous forte pression, cette quantité est de 3,20 cm³/g soit 33 % de la quantité totale de CO_2 formé par décomposition du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par l'oxyde de carbone. La proportion de CO_2 désorbable dans les étapes C_7 et C_8 est donc du même ordre de grandeur que celle enregistrée au cours des étapes B_5 et B_6 .

Les sites superficiels libérés par la désorption partielle du gaz carbonique apparaissent susceptibles de chimisorber l'oxyde de carbone de la phase gazeuse puisque le poids du catalyseur à l'issue de l'étape C_8 est identique, aux erreurs d'expérience près, à celui enregistré dans l'étape C_6 . Conjointement à l'adsorption réversible de CO telle qu'elle apparaît dans le Tableau II, une adsorption irréversible de l'ordre de $3,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ doit donc se produire dans les étapes C_7 et C_8 .

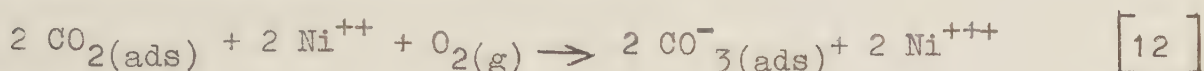
D - SEQUENCE $\text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$

Lorsque la surface de l'oxyde de nickel contient du gaz carbonique adsorbé, ni l'adsorption d'oxygène, ni celle de l'oxyde de carbone ne sont décelables sous faible pression⁽²²⁾. Aucune variation de la résistivité de l'échantillon n'est observée^(13,45). Le catalyseur semble inhibé de façon irréversible, tout au moins à la température ambiante, pour toute chimisorption ou réaction ultérieure.

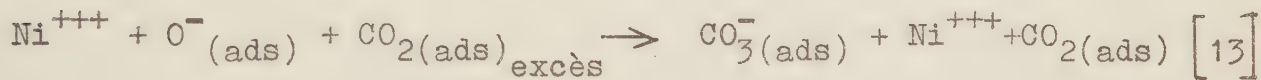
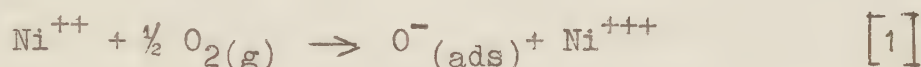
Sous forte pression, l'inhibition de la surface de l'oxyde par le gaz carbonique n'est pas totale, mais demeure cependant très marquée. En effet, les étapes D_3 et D_4 indiquent une faible adsorption réversible et irréversible d'oxygène. L'échantillon devient noir et la résistivité décroît jusqu'à la valeur de 2.10^6 ohm-cm . Il y a apparition d'une forme ionique à la surface du solide et création de trous positifs.

Deux faits doivent être notés avant de donner une interprétation de ces résultats. D'une part, l'oxygène ne peut s'adsorber sur une surface d'oxyde contenant le complexe $\text{CO}_3^{\overline{2}}(\text{ads})$ et du CO_2 adsorbé (étapes C_5 et C_6), alors que ce gaz s'adsorbe en faible quantité sur une surface saturée par le gaz carbonique seul (étapes D_3 et D_4). D'autre part, au cours des étapes analogues à D_3 et D_4 , l'adsorption d'oxygène n'a pas été mise en évidence si elle est effectuée sous faible pression⁽²²⁾.

Il ne semble donc pas que dans les étapes D₃ et D₄, l'oxygène de la phase gazeuse puisse réagir avec le CO₂ présent sous forme adsorbée selon la réaction :



puisque cette réaction ne peut se produire au cours des étapes C₅ et C₆. Mais au cours de la séquence C, tous les sites actifs pour la chimisorption de l'oxygène sont saturés dans les étapes C₁ et C₂ et bloqués ensuite par l'ion CO₃⁻(ads) (étapes C₃ et C₄). Il est alors possible d'interpréter les résultats des étapes D₃ et D₄ en admettant que le gaz carbonique préalablement adsorbé serait susceptible de réagir avec de l'oxygène dissocié et adsorbé sous forme d'ions O⁻ selon les équations :



Pour cela, il faut supposer qu'après l'adsorption de CO₂ sur une surface d'oxyde fraîchement préparé, certains sites peuvent chimisorber de l'oxygène si la pression de ce gaz est suffisante. La réaction [13] s'effectuerait alors entre molécules de CO₂ et ions O⁻ adsorbés sur des sites voisins pour engendrer le complexe CO₃⁻(ads) avec libération d'un site d'adsorption.

De même qu'au cours de la séquence C, il serait également possible d'admettre pour les étapes D₃ et D₄ une adsorption d'oxygène sous forme d'ions O⁻, sans réaction avec le CO₂ préalablement adsorbé. Mais pour les mêmes raisons que celles précisées lors de l'adsorption de CO dans les étapes C₇ et C₈, seule la formation de l'ion CO₃⁻(ads) selon la réaction [13] peut être envisagée.

Les deux réactions [1] et [13] peuvent rendre compte également de l'adsorption réversible d'oxygène observée dans les étapes

D_3 et D_4 . En effet chaque fois que l'oxygène de la phase gazeuse s'adsorbe par réaction avec un autre gaz préalablement adsorbé (étapes A_5, A_6 et B_3, B_4), l'adsorption est irréversible. Par contre, lorsqu'il y a adsorption simple d'oxygène, sur un échantillon frais par exemple, l'adsorption est à la fois réversible et irréversible (étapes A_1, A_2 et C_1, C_2). L'interprétation avancée pour les étapes D_3 et D_4 suppose une adsorption d'oxygène sous forme d'ions O^- , puis réaction de ces ions avec le CO_2 adsorbé. Il est alors concevable qu'une adsorption réversible d'oxygène, sous forme moléculaire non ionisée puisse avoir également lieu.

Enfin, il faut constater que l'adsorption réversible et irréversible d'oxygène sur un catalyseur frais (étapes A_1, A_2 et C_1, C_2) étant plus importante sous forte que sous faible pression, les sites peu nombreux encore inoccupés après adsorption de CO_2 ne semblent susceptibles d'adsorber de l'oxygène qu'en présence d'un grand excès de ce gaz (étapes D_3 et D_4).

Il importe d'observer que l'interprétation proposée pour les étapes D_3 et D_4 est tout à fait comparable à celle préconisée par DELL et STONE⁽⁵⁾ pour un film d'oxyde de nickel. Ces auteurs pensent que dans leurs expériences, l'oxygène se dissocie pour donner des ions $O^-_{(ads)}$ sur la majorité des sites. Les ions $O^-_{(ads)}$ réagiraient ensuite avec $CO_{2(ads)}$ (réaction exothermique de 9 kcal/mole) pour former $CO_{3(ads)}^-$. Mais leur oxyde de nickel présentant plus de sites disponibles pour l'adsorption d'oxygène que pour celle du gaz carbonique, il apparaît normal que la réaction [13] soit totale dans leur cas et très incomplète pour l'oxyde utilisé dans ce travail.

Au cours des étapes suivantes D_5 et D_6 , seule une adsorption quasi réversible de CO_2 est possible. L'échantillon conserve sa couleur noire et la résistivité du solide ne varie pas. Seuls quelques sites rendus libres par la formation du complexe $CO_{3(ads)}^-$ au cours des étapes précédentes D_3 et D_4 sont susceptibles de chimisorber irréversiblement le gaz carbonique. Cette nouvelle

adsorption de CO_2 laisse le catalyseur inchangé et permet de conclure que tout l'oxygène adsorbé irréversiblement dans les étapes D_3 et D_4 a réagi avec CO_2 préalablement adsorbé.

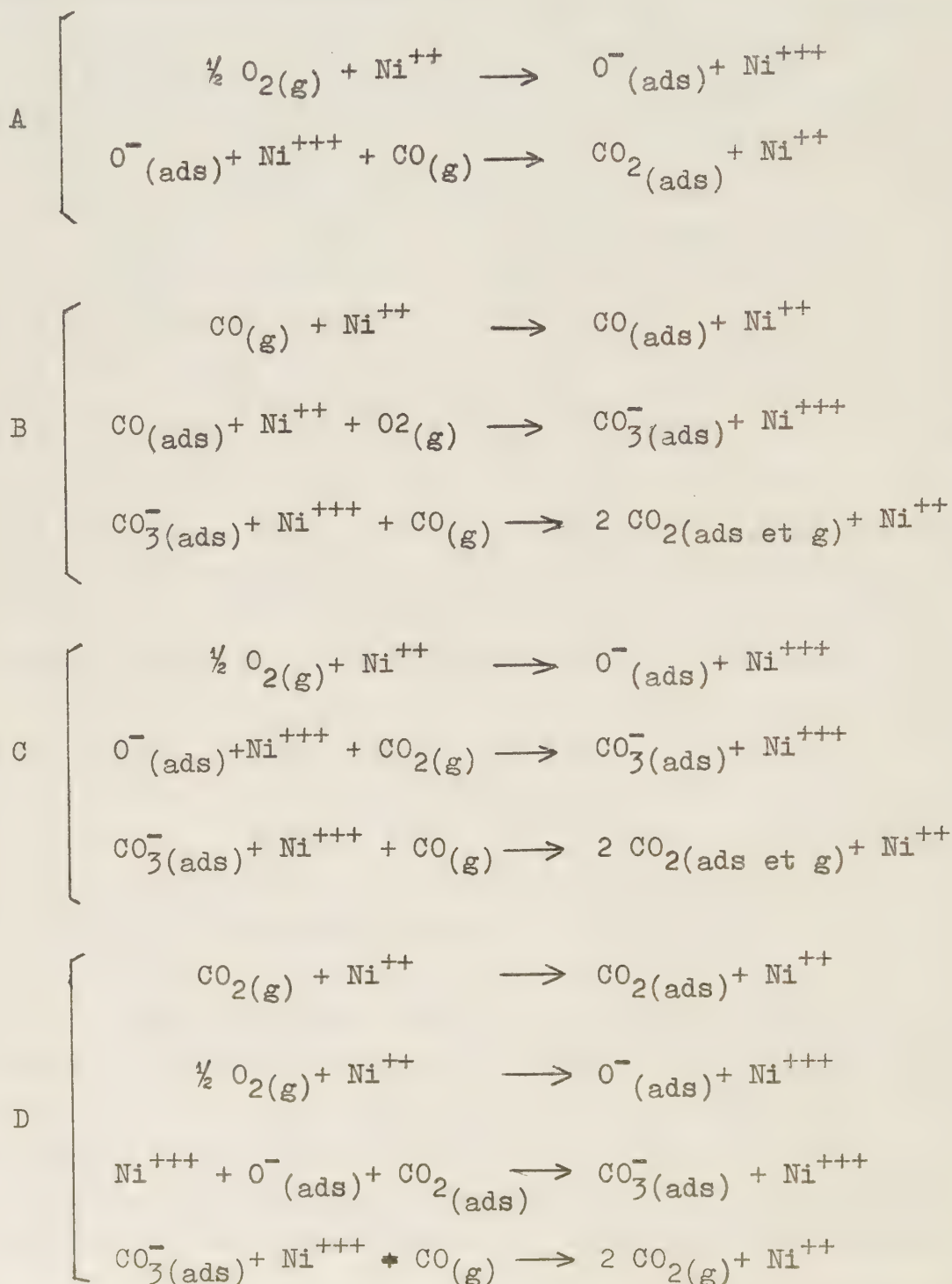
Les étapes D_7 et D_8 conduisent à la destruction du complexe $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ par l'oxyde de carbone. L'échantillon redevient vert et la résistivité reprend la valeur caractéristique de l'oxyde de nickel initial. Par désorption à la température ambiante (étape D_8), tout le CO_2 engendré par la destruction de l'ion $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ (1,32 cm³/g) est récupéré, aux erreurs d'expérience près, dans le piège à azote liquide (1,55 cm³/g). Au cours des étapes D_3 et D_4 , le complexe $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ est formé sur une surface dont tous les sites les plus actifs sont saturés préalablement par du gaz carbonique adsorbé irréversiblement. Il se confirme donc à nouveau que seul le complexe $\text{CO}_3^{\text{--}}(\text{ads})$ formé sur les sites les moins énergiques de la surface peut conduire, du fait de sa destruction par l'oxyde de carbone, au gaz carbonique à l'état gazeux. De même qu'au cours des étapes B_5 , B_6 et C_7 , C_8 , l'adsorption de CO n'est réversible qu'en apparence. Une adsorption irréversible de l'ordre de 1,32 cm³/g doit avoir lieu puisque le poids de l'échantillon à l'issue de l'étape D_8 est identique à celui enregistré en fin de l'étape D_6 .

E - CONCLUSIONS

Les résultats des séquences d'adsorption A, B, C et D conduisent à envisager quatre mécanismes possibles pour la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'oxyde de nickel. Le Tableau III représente pour chaque séquence étudiée précédemment, le mécanisme réactionnel conduisant au gaz carbonique en phase gazeuse ou adsorbée.

Le premier mécanisme proposé, celui de la séquence d'adsorption A (Tableau III) est le seul qui conduise directement au gaz carbonique, sans passer par une étape intermédiaire impliquant la

TABLEAU III



formation de l'ion bicarbonate CO_3^- . Le gaz carbonique formé à partir de l'oxygène préadsorbé et de l'oxyde de carbone de la phase gazeuse reste très fortement adsorbé à la surface de l'oxyde de nickel. Aucune désorption de ce gaz n'a été enregistrée par la mise sous vide poussé de l'échantillon à la température ambiante (étape A_4). Une partie de la surface active dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est donc bloquée définitivement par le gaz carbonique adsorbé. Il y a inhibition irréversible d'une fraction de la surface représentant 13 % de la surface totale de l'oxyde de nickel ($\theta = 0,13$). La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne peut alors se poursuivre que par l'intermédiaire de l'ion bicarbonate CO_3^- formé, sur la surface active non occupée par CO_2 , à partir de l'oxyde de carbone adsorbé et de l'oxygène de la phase gazeuse. Cet ion bicarbonate est ensuite totalement décomposé par l'oxyde de carbone gazeux ou adsorbé si la pression de ce gaz est suffisante (450 mm Hg), pour conduire au gaz carbonique partiellement désorbable à la température ambiante comme le montrent les résultats des séquences B et C (étapes B_5 , B_6 et C_7 , C_8).

Il serait aussi possible d'admettre que la réaction d'oxydation de CO selon le mécanisme de la séquence A puisse se poursuivre par le mécanisme réactionnel ressortissant de la séquence D (Tableau III). Le gaz carbonique fortement adsorbé et poison d'une partie de la surface de l'oxyde serait alors converti en ion CO_3^- , lequel serait ensuite décomposé par l'oxyde de carbone pour engendrer le gaz carbonique. Cette éventualité demeure très peu vraisemblable. En effet, le mécanisme de la séquence D n'intéresse qu'une très faible portion de la surface (2 %) et ne met en jeu que des individualités faiblement liées avec la surface de l'oxyde. Or, au cours de la séquence A, le gaz carbonique qui est fortement adsorbé ne pourrait être converti qu'en CO_3^- également fortement adsorbé et la destruction de ce complexe par l'oxyde de carbone ne serait que très partielle sinon impossible. Enfin,

lorsque le mélange $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est introduit dans l'enceinte réactionnelle en vue de la réaction d'oxydation de CO, l'oxygène s'adsorbe en premier sur les sites les plus actifs de la surface et par action de l'oxyde de carbone est converti en gaz carbonique fortement adsorbé. La fraction correspondante de la surface est inhibée de façon irréversible pour la réaction d'oxydation.

Le second mécanisme réactionnel, celui de la séquence d'adsorption B (Tableau III), fait intervenir une étape intermédiaire de formation de l'ion bicarbonate CO_3^- à partir de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé et de l'oxygène de la phase gazeuse. Le complexe CO_3^- est ensuite détruit en présence de CO pour conduire au gaz carbonique. Environ 20 % du gaz carbonique ainsi formé sont désorbables à la température ambiante (étapes B_5 et B_6). Ce mécanisme est donc celui qui permet à la réaction d'oxydation de CO de se poursuivre, une fois qu'une partie de la surface active de l'échantillon est inhibée par la présence du gaz carbonique fortement adsorbé selon le mécanisme de la séquence A .

Le troisième et le quatrième mécanismes, correspondant aux séquences d'adsorption C et D (Tableau III), font intervenir pour la formation de l'ion bicarbonate CO_3^- , le gaz carbonique soit à l'état gazeux, soit à l'état adsorbé. Le mécanisme de la séquence C ne semble pas pouvoir se produire lors de la réaction d'oxydation de CO puisque la pression partielle du gaz carbonique est maintenue à une valeur très faible par la présence d'un piège à azote liquide.

Dans le mécanisme de la séquence D intervient le gaz carbonique en phase adsorbée. Mais ce mécanisme n'intéresse qu'une très faible partie de la surface active de l'oxyde de nickel et ne peut donc en aucun cas être considéré comme prépondérant.

Il découle des considérations qui précèdent, que le gaz carbonique apparaît comme l'inhibiteur de la surface du solide et

par conséquent de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Par contre, la présence de l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ permet l'adsorption de l'oxyde de carbone capable de détruire ce complexe pour former le gaz carbonique d'autant plus facilement et totalement que la pression gazeuse est plus importante. Si l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est un maillon intermédiaire dans la réaction d'oxydation de CO, il ne peut se former, tout au moins à la température ambiante et pour le type de catalyseur utilisé ici, qu'à partir de l'oxygène de la phase gazeuse et de l'oxyde de carbone adsorbé. Une surface couverte par le gaz carbonique adsorbé ne peut être convertie en surface couverte par l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, même en présence d'un excès d'oxygène. Il est évident, cependant, que dans ce raisonnement n'intervient pas la possibilité de formation de $\text{CO}_3^-(\text{s})$ à partir de $\text{CO}(\text{ads})$ ou $\text{CO}_2(\text{ads})$ et de l'oxygène réticulaire. Il est probable qu'aux températures plus élevées ce dernier mécanisme devient possible. Encore faudrait-il admettre que l'ion réticulaire $\text{CO}_3^-(\text{s})$ soit aussi instable en présence de l'oxyde de carbone que l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ pour que la réaction de formation du gaz carbonique puisse se produire par la destruction de l'ion réticulaire (29).

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE LA CHIMISORPTION DES REACTIFS(O_2 , CO) ET DE LEUR PRODUIT DE REACTION (CO_2)

Les premiers essais d'interprétation théorique des lois de la chimisorption ont été faits par LANGMUIR en 1916⁽⁵⁰⁾. Cet auteur étudia l'adsorption des gaz sur les métaux à haute température et sous basse pression, conditions dans lesquelles l'adsorption physique n'intervient pratiquement plus, tandis que l'adsorption chimique est un phénomène équilibré. Le modèle proposé par LANGMUIR suppose que :

- la surface est uniforme
- l'adsorption sur cette surface se fait en couche au plus unimoléculaire
- l'équilibre adsorption-désorption est assimilable à l'équilibre de vaporisation-condensation d'un liquide.

L'équation d'adsorption de LANGMUIR a pu être vérifiée expérimentalement à une époque où la précision des mesures restait assez faible. Tout en gardant son intérêt théorique et pratique, elle est cependant vite apparue insuffisante. Les améliorations qui lui furent apportées sont de deux sortes.

D'une part, la surface du solide n'est en général pas uniforme et tous les sites d'adsorption ne sont pas équivalents. Il existe en fait une distribution de sites caractérisée par un spectre de chaleurs d'adsorption, cette répartition pouvant être, à la limite, continue⁽⁵¹⁾. De telles considérations conduisent à l'équation proposée empiriquement par FREUNDLICH et retrouvée

théoriquement par ZELDOWITCH⁽⁵²⁾.

D'autre part, si la surface du solide est uniforme, la chaleur d'adsorption, par suite d'interaction entre atomes adsorbés, voire avec le taux θ de recouvrement de la surface. Si cette variation est une fonction linéaire de θ , si celui-ci reste faible et si la vitesse de désorption est négligeable, la loi d'adsorption prend la forme :

$$\frac{d\theta}{dt} = v_0 e^{-\alpha\theta} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{n}{RT}$$

où v_0 et α sont des constantes. Cette équation est connue sous le nom d'équation d'ELOVICH⁽⁵³⁾. Elle avait été proposée par ZELDOWITCH⁽⁵⁴⁾ pour rendre compte de la cinétique d'adsorption de l'oxyde de carbone sur MnO_2 , puis vérifiée par ELOVICH⁽⁵³⁾, TAYLOR et THON⁽⁵⁵⁾ et enfin PORTER et TOMPKINS⁽⁵⁶⁾.

Sous forme intégrée, elle devient:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \text{Log} (\alpha v_0 t + 1)$$

Ces deux équations représentent bien les résultats expérimentaux et sont couramment admises. En effet, l'accroissement de l'énergie d'activation de l'adsorption avec le recouvrement de la surface est un fait généralement bien établi. Enfin, si l'on écrit $d\theta/dt=0$, on obtient l'isotherme de TEMKIN⁽⁵⁷⁾ qui remplace celle de LANGMUIR.

A - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

La chimisorption de l'oxygène à la température ambiante est extrêmement rapide. Environ 60 % de la quantité d'oxygène adsorbée à l'équilibre sont fixés en deux minutes, temps nécessaire pour l'introduction complète du gaz dans l'enceinte réactionnelle sous la pression de 450 mm Hg. Cette quantité représente l'adsorption irréversible d'oxygène pour laquelle une diminution de la résistivité est enregistrée, en même temps qu'une forte énergie

d'interaction (60 kcal/mole) est mesurée au calorimètre. Il est alors possible de conclure que l'adsorption d'oxygène sous forme d'ion O^{2-} est sensiblement instantanée, la quantité restante étant adsorbée lentement sous forme probablement moléculaire.

Le phénomène de chimisorption de l'oxygène est aussi rapide dans le cas présent que sous faible pression⁽⁴⁵⁾ et sa cinétique n'a pu être suivie. Cependant, de nombreux auteurs (10, 58, 59) ont pu la suivre sur des oxydes de nickel frittés à haute température et rendus ainsi moins actifs.

B - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

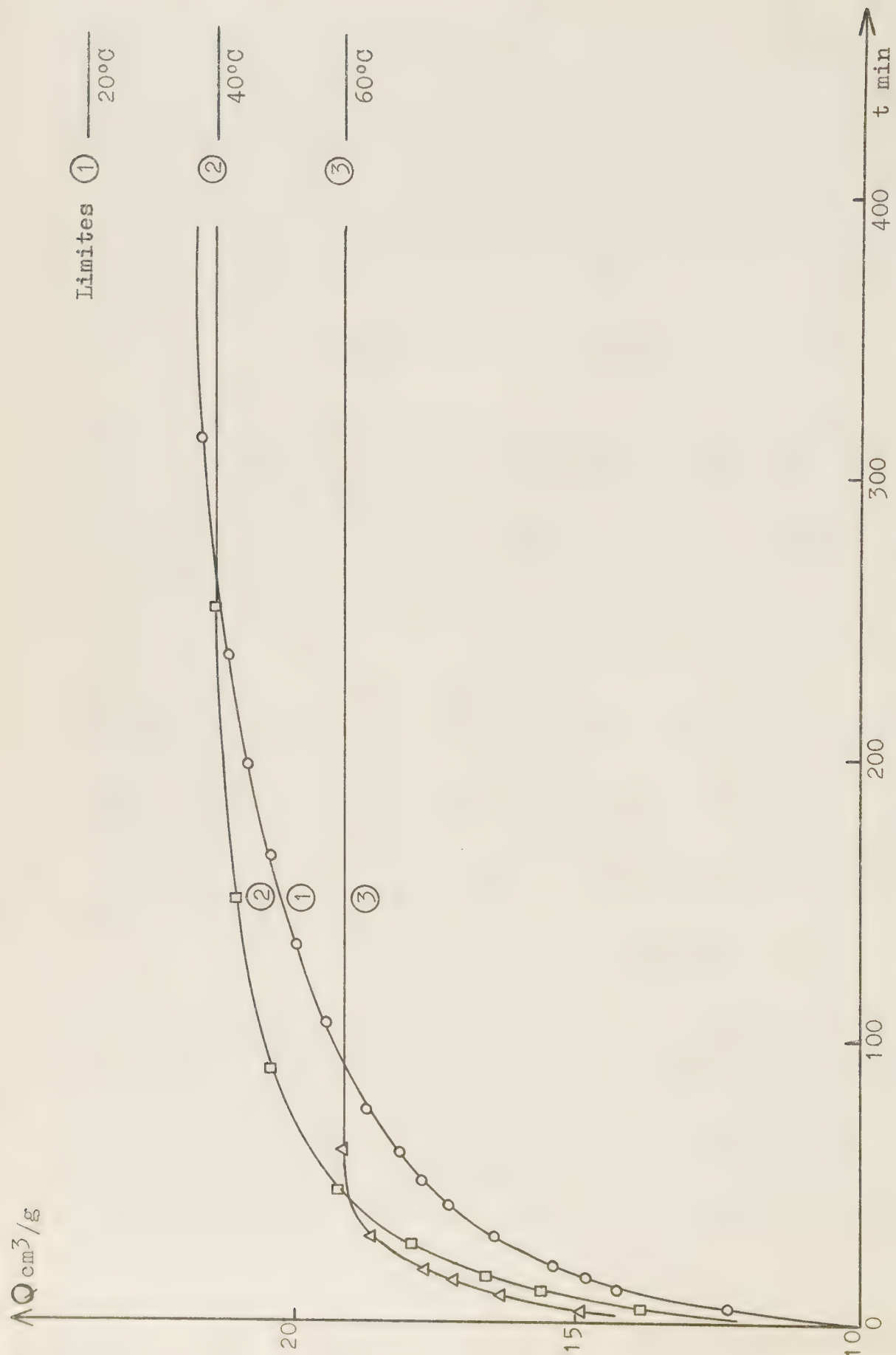
A la température ambiante et sous la pression de 450 mm Hg, l'oxyde de nickel chimisorbe très rapidement 40 % environ de la quantité d'oxyde de carbone fixé à l'équilibre après 24 heures, alors que la quantité adsorbée irréversiblement représente 35 % environ de la quantité totale. Dans ce cas, seule l'adsorption réversible de CO se fait à vitesse mesurable et a pu être suivie. A l'équilibre, le taux de recouvrement de la surface atteint 58 %.

Les courbes cinétiques expérimentales, aux températures de 20, 40 et 60°C sont représentées sur la figure 5. Bien que les vitesses initiales augmentent avec la température, les limites d'adsorption à l'équilibre se rangent par ordre de température décroissante. Des résultats analogues ont été observés sous pression de 35 mm d'oxyde de carbone⁽⁴⁵⁾.

La cinétique de chimisorption de CO, pour les trois températures envisagées, vérifie l'équation d'ELOVICH. La vitesse diminue exponentiellement avec la quantité Q de gaz chimisorbé :

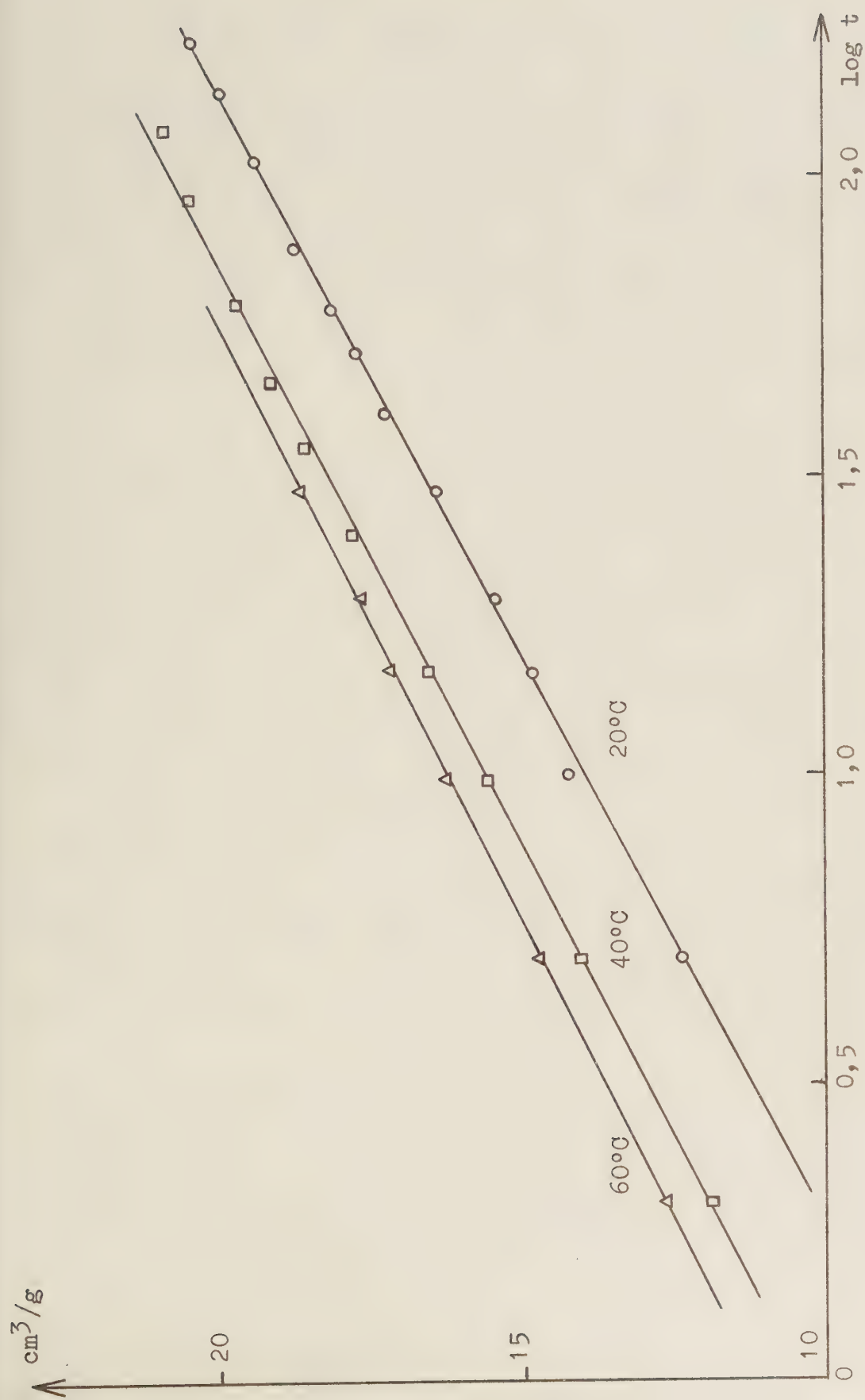
$$\frac{dQ}{dt} = a e^{-\alpha Q} \quad \text{où } a \text{ et } \alpha \text{ sont des constantes.}$$

L'équation précédente a été vérifiée sous sa forme intégrale :



Variations de la quantité d'oxyde de Carbone adsorbé en fonction du temps

Fig. 5



Transformées linéaires d'Elovich pour l'adsorption de l'oxyde de carbone

Fig. 6

$$Q = 2,303/\alpha \log (t+t_0) - 2,303/\alpha \log t_0 \quad \text{où} \quad t_0 = \frac{1}{\alpha a}$$

Si la constante t_0 est suffisamment faible pour être négligée, la variation de Q est une fonction linéaire de $\log t$. C'est ce que montrent les droites de la figure 6 valables entre 40 et 80 % de la quantité totale adsorbée. Selon LOW⁽⁶⁰⁾, le fait que t_0 soit très faible signifie que la chimisorption totale peut être scindée en deux phénomènes : une adsorption initiale importante et très rapide, suivie d'un phénomène lent. C'est ce dernier qui vérifie l'équation d'ELOVICH comme l'indiquent les droites de la figure 6.

L'équation d'ELOVICH traduit la variation linéaire de l'énergie d'activation (ou du "coefficient de température de la chimisorption" selon LOW⁽⁶⁰⁾) avec la quantité adsorbée ou avec le taux de recouvrement de la surface. La figure 7 montre l'accroissement de l'énergie d'activation d'adsorption de CO lorsque le recouvrement θ passe de 0,30 ($E = 5$ kcal/mole) à 0,35 ($E = 6,8$ kcal/mole). Toutefois, la détermination de ces énergies d'activation est très imprécise. En effet, la vitesse de désorption de CO masque l'accroissement de la vitesse initiale avec la température dès que le recouvrement atteint 35 % de la couche unimoléculaire. Pour de faibles taux de recouvrement, l'imprécision provient du fait que les vitesses initiales sont très voisines. La vérification de la loi linéaire de variation de l'énergie d'activation avec le recouvrement de la surface ne peut donc être effectué. Cependant la figure 7 indique un accroissement visible de la pente de la transformée d'Arrhénius avec la quantité adsorbée.

La cinétique de la formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ à partir de l'oxyde de carbone préalablement adsorbé et de l'oxygène à l'état gazeux n'a pu être suivie. L'adsorption d'oxygène est en effet aussi rapide sur une surface contenant l'oxyde de carbone adsorbé que sur une surface fraîche d'oxyde de nickel.

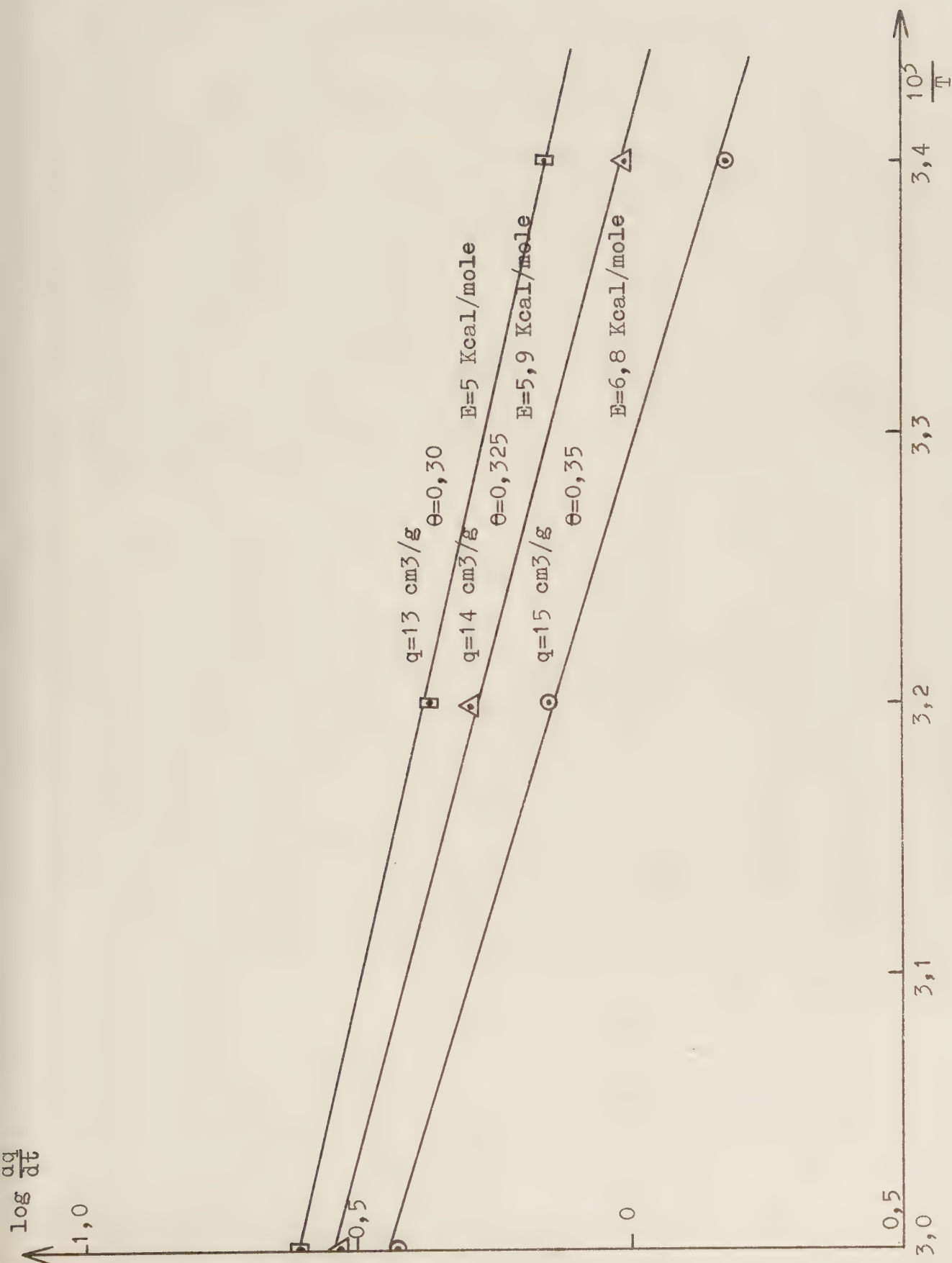
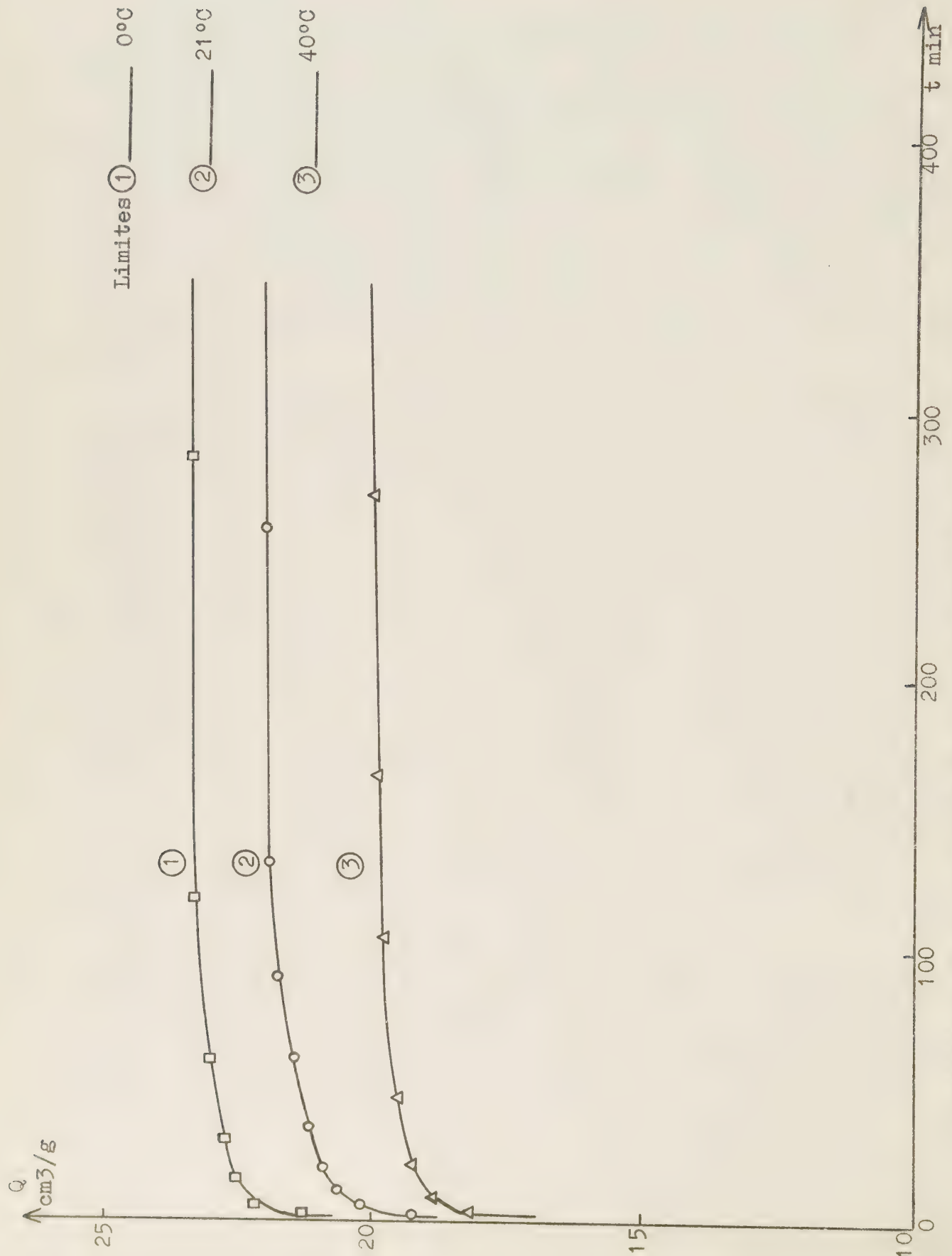


Fig. 7



Variations de la quantité de gaz carbonique adsorbé en fonction du temps

Fig. 8

C - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

L'adsorption du gaz carbonique sur une surface fraîche d'oxyde de nickel est plus rapide que celle de l'oxyde de carbone. Environ 85 % de la quantité totale de ce gaz adsorbé à l'équilibre au bout de 24 heures sont fixés en deux minutes, temps nécessaire pour l'introduction complète du gaz dans l'enceinte réactionnelle sous la pression de 450 mm Hg (Figure 8). A la température ambiante, le recouvrement correspondant au palier de l'isotherme atteint 51 % de la couche unimoléculaire. La très faible portion de l'adsorption suivie expérimentalement ne permet pas de déduire la loi cinétique vérifiée par le phénomène. Des résultats similaires ont été également observés pour l'adsorption du gaz carbonique sous faible pression⁽⁴⁵⁾.

D - CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la chimisorption des gaz purs montre qu'il se manifeste pour chacun des gaz une adsorption très rapide suivie d'un processus lent. Le phénomène d'adsorption lente n'étant suivi expérimentalement que pour 10 à 20 % de la quantité d'oxygène ou de gaz carbonique adsorbés à l'équilibre, il n'a pas été possible de déduire une loi cinétique pour la chimisorption de ces deux gaz. Seule la chimisorption de l'oxyde de carbone vérifie la loi d'ELOVICH pour des taux d'adsorption compris entre 40 % et 80 %, c'est-à-dire pour l'adsorption sur les plages de la surface les moins actives pour lesquelles la chaleur d'adsorption est faible (33).

CHAPITRE V

ETUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE
CATALYSEE PAR L'OXYDE DE NICKEL

L'étude gravimétrique de l'interaction de l'oxygène et de l'oxyde de carbone à la surface de l'oxyde de nickel, ainsi que la mesure de la conductivité électrique du catalyseur, permettent de tirer trois conclusions :

- la réaction de l'oxyde de carbone provenant de la phase gazeuse avec l'oxygène adsorbé au préalable conduit à la formation du gaz carbonique fortement adsorbé, même en présence d'un piège à azote liquide.

- l'oxygène de la phase gazeuse réagit avec l'oxyde de carbone préalablement adsorbé pour former le complexe ionique CO_3^- (ads), lequel peut être détruit par l'oxyde de carbone pour engendrer le gaz carbonique partiellement désorbable à la température ambiante.

- si le premier gaz adsorbé est le gaz carbonique, la réaction ultérieure d'un réactif en phase gazeuse ou adsorbée est pratiquement nulle. Ceci laisse présager d'une action autoinhibitrice du gaz carbonique au cours de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Aussi, avons-nous entrepris l'étude cinétique de cette réaction à la température ambiante dans le but de proposer un mécanisme détaillé.

La réaction d'oxydation de CO a été notamment étudiée en présence d'oxydes de nickel frittés à haute température. De tels

solides sont soit peu actifs, soit même inactifs comme catalyseurs à la température ambiante. Dans la plupart des travaux publiés jusqu'ici, la limite inférieure de température où une activité est observée, se situe aux environs de 100°C ⁽⁶¹⁾. Pour des températures inférieures à 180°C , l'énergie d'activation est faible (quelques kcal/mole), tandis qu'elle peut atteindre la valeur de 14 kcal/mole pour des températures supérieures. Cependant, les équations cinétiques reliant la vitesse de la réaction aux pressions partielles des réactifs ou du produit de la réaction diffèrent d'un auteur à l'autre tout comme les trajets réactionnels proposés. Un examen de la littérature montre en effet que l'ordre par rapport à l'oxygène décroît de 1 à 0 tandis que l'ordre par rapport à l'oxyde de carbone croît de 0 à 1 lorsque la température s'élève. Parallèlement, l'énergie apparente d'activation augmente. Il semble très probable que la raison de cette divergence des résultats peut être attribuée aux techniques expérimentales utilisées. Les auteurs n'indiquent pas quel traitement subit le catalyseur entre deux réactions successives. De plus, certains d'entre eux éliminent le gaz carbonique de la phase gazeuse au fur et à mesure de sa formation, tandis que d'autres le laissent s'accumuler durant toute la réaction.

RANC⁽⁴⁷⁾ a montré que l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail est très actif à la température ambiante pour la réaction d'oxydation de CO, et les seuls travaux expérimentaux susceptibles d'être comparés sont ceux de PARRAVANO⁽⁶¹⁾ qui utilise un oxyde de nickel fritté et qui piège le gaz carbonique formé au cours de la réaction. Cet auteur a trouvé qu'à basse température l'ordre total de la réaction est égal à l'unité, mais que la vitesse est proportionnelle aux pressions partielles des réactifs selon l'équation:

$$\text{vitesse} = \frac{d \text{ CO}_2}{dt} = k p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{CO}}^{1/2}$$

Il faut noter que PARRAVANO a trouvé que l'ordre global par rapport au temps dans l'équation intégrale est aussi égal à un. Il explique

ce résultat par le mécanisme de LANGMUIR entre oxygène et oxyde de carbone en phase adsorbée:

$$\text{vitesse} = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}$$

θ_{CO} et θ_{O_2} représentent les fractions de la surface recouvertes par l'oxyde de carbone et l'oxygène, ces fractions étant exprimées par l'isotherme de LANGMUIR.

Enfin, RANC⁽⁴⁷⁾ a mis en évidence que même si le gaz carbonique est piégé à la température de l'azote liquide, il exerce un effet inhibiteur qui perturbe le mécanisme de la réaction. Différents ordres ont été observés selon que cet auteur considère la vitesse initiale comme une fonction des pressions partielles des réactifs pour une surface non encore inhibée, ou au contraire qu'il considère la variation de la vitesse instantanée en fonction du temps lorsque la surface contient du gaz carbonique adsorbé.

Nous nous proposons alors d'examiner dans quelle mesure les résultats obtenus par RANC peuvent être vérifiés, dans les mêmes conditions de température, mais dans un domaine de pression nettement supérieur.

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Une même quantité de catalyseur (500 mg) a été utilisée dans toutes les expériences. La constante de vitesse k est alors égale à la vitesse spécifique rapportée à une surface de $52,5 \text{ m}^2$ correspondant au poids d'oxyde de nickel utilisé.

La température a été maintenue constante à la valeur de 25°C à l'aide d'une jaquette thermostatique à circulation d'eau, afin de respecter autant que possible des conditions isothermes pour la réaction d'oxydation de CO.

Le renouvellement efficace des gaz réactifs à la surface du catalyseur a été obtenu à l'aide d'une pompe à circulation

tournant à une vitesse de 1500 tours/minute pendant toute la durée de la réaction.

Un piège à azote liquide dont le niveau est maintenu constant, est situé au bas du réacteur, le plus près possible de la nacelle porte-échantillon. Le gaz carbonique est ainsi condensé au fur et à mesure de sa formation et sa tension de vapeur demeure négligeable dans l'enceinte réactionnelle durant la réaction.

Les premiers essais de la réaction d'oxydation de CO effectués dans ces conditions ont fait apparaître que le processus d'introduction du mélange stoechiométrique $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ dans l'enceinte réactionnelle pouvait perturber de façon importante les conditions initiales de la réaction et notamment la température du catalyseur. Une introduction trop rapide du mélange gazeux, surtout en ce qui concerne les premières fractions, provoque un échauffement localisé sur certaines plages de la surface du catalyseur. L'oxyde de nickel, uniformément noir dès les premières introductions du mélange des réactifs, devient gris-cendre et quelques points portés au rouge sont aisément visibles. En déplaçant la soudure chaude du thermocouple pour l'amener au contact de ces régions perturbées, des températures de l'ordre de 400 à 500°C sont instantanément enregistrées tandis que le reste de la masse de l'échantillon demeure à une température voisine de 25°C. La réaction d'oxydation s'effectue alors sur ces centres chauds en moins d'une heure et la température du catalyseur diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur initiale. Une fois la réaction terminée, un tel oxyde de nickel ne peut être ramené à son état initial, même par régénération à 200°C sous vide. Ayant subi des transformations irréversibles et en particulier un frittage local, il s'échauffe de nouveau anormalement lors de toute tentative de réaction ultérieure.

En introduisant successivement des quantités très faibles du mélange stoechiométrique sur un même oxyde de nickel fraîchement

préparé, GRAVELLE⁽³³⁾, à l'aide de la technique microcalorimétrique, enregistre directement la chaleur de réaction et non pas une chaleur d'adsorption puis la chaleur de réaction. L'échauffement du catalyseur est donc dû à la réaction d'oxydation elle-même. De plus, il ne se produit que lorsqu'une quantité trop importante du mélange gazeux est introduite dans un temps faible. Du fait de la forte exothermicité de la réaction, l'échange thermique entre le catalyseur et le gaz ambiant n'est que très partiel. L'échantillon s'échauffe et la réaction s'effectue très rapidement dans des conditions quasi-adiabatiques selon un mécanisme qui risque d'être différent de celui qui intervient à la température ambiante.

Il a été constaté que l'introduction, même extrêmement lente, du mélange des gaz réactifs sous une pression de 450 mm Hg ne permettait pas d'éviter l'échauffement brutal du catalyseur. Aussi, la nacelle en pyrex contenant l'échantillon a-t-elle été remplacée par une nacelle en platine, très large et peu profonde, de manière à obtenir une couche mince de solide et à faciliter les échanges thermiques entre la poudre et le métal. Un essai sans oxyde de nickel a primitivement été effectué pour s'assurer que, dans ces conditions expérimentales, le platine ne catalysait pas la réaction.

En procédant ainsi, il a été possible d'introduire dans l'enceinte réactionnelle le mélange $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ sous une pression de 100 mm Hg dans un temps de l'ordre de 60 minutes pour un catalyseur fraîchement préparé, et de 180 minutes pour un catalyseur régénéré 3 fois à 200°C sous vide poussé. Ce domaine de pression a été choisi de façon à limiter dans le temps l'introduction des réactifs gazeux et aussi pour compléter l'étude de la réaction dans des conditions différentes de celles utilisées par RANC⁽⁴⁷⁾ sur le même oxyde de nickel sous une pression de 3 mm Hg du mélange réactionnel. Cependant, les difficultés rencontrées dans la mise en oeuvre de la réaction dans de telles conditions, ne nous ont

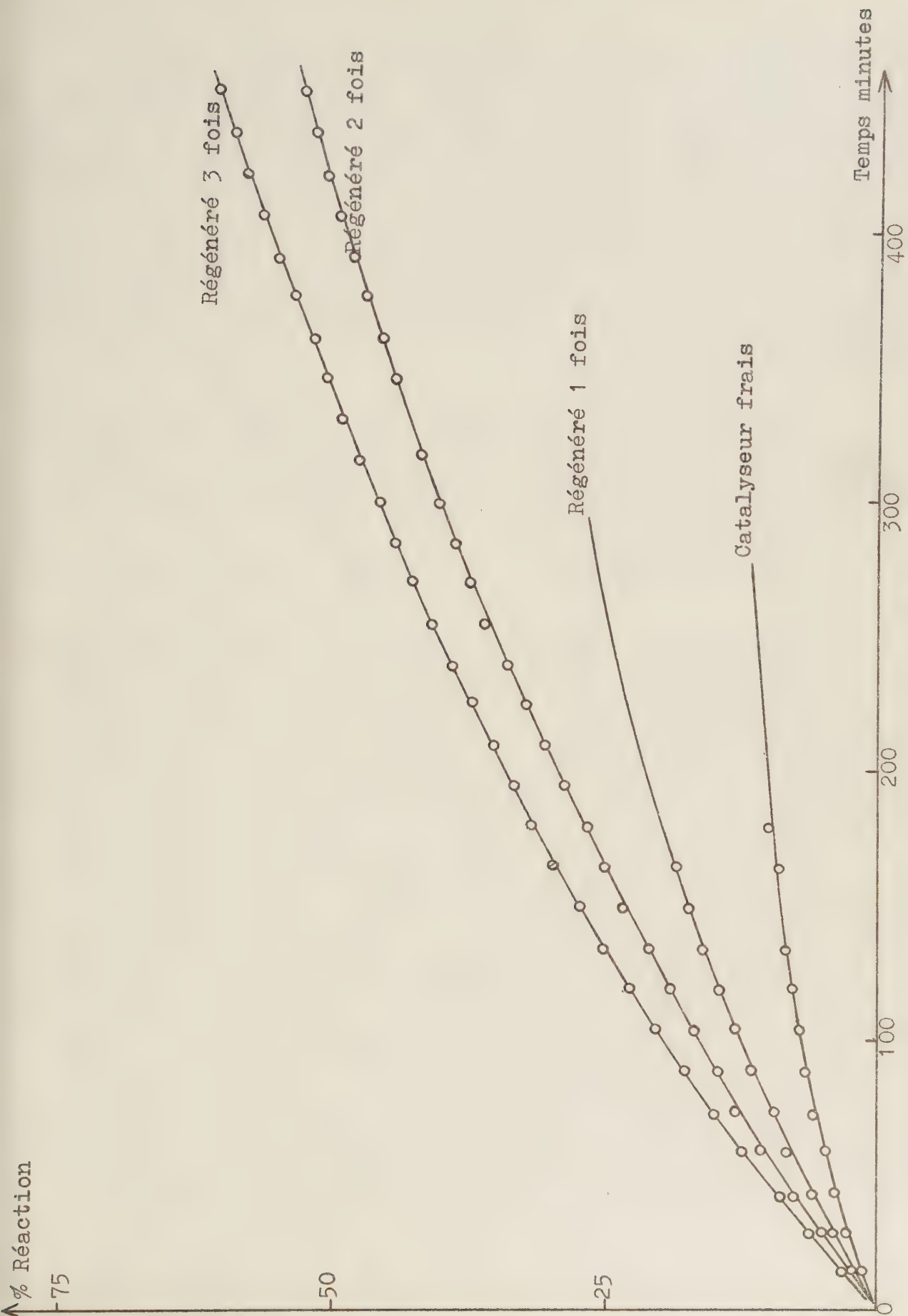
pas permis d'obtenir tous les renseignements escomptés, tout particulièrement en ce qui concerne les caractéristiques cinétiques initiales.

B - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Lorsque le mélange stoechiométrique des réactifs est introduit dans le réacteur, une augmentation du poids de l'oxyde de nickel (7 %) se produit immédiatement. Jusqu'à la fin de la réaction, le poids reste constant et il revient à sa valeur initiale après désorption du catalyseur à 200°C sous vide poussé. Une telle augmentation de poids correspond à la chimisorption d'environ 22 cm³/g des réactifs et le taux de recouvrement de la surface atteint 50 %, soit une valeur très voisine de celle obtenue pour l'adsorption à saturation de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique (Tableau II). De plus, l'augmentation de poids de l'échantillon est sensiblement la même, que le catalyseur soit fraîchement préparé ou bien régénéré 1,2 ou 3 fois à 200°C sous vide.

Les courbes expérimentales de la figure 9 , exprimant la variation du taux de la réaction en fonction du temps, ont toutes été obtenues pour la température de 25°C . Toute nouvelle réaction a été précédée d'une régénération du catalyseur à 200°C sous vide, pendant 16 heures. Le temps zéro de toutes les expériences est défini par la fin d'introduction du mélange réactionnel, la pression mesurée à cet instant étant prise pour pression initiale.

Il importe de remarquer que le catalyseur frais possède une activité faible et que celle-ci augmente après la première, deuxième et troisième régénération . Ce comportement est différent de celui noté par PARRAVANO⁽⁶¹⁾ qui observe une importante activité catalytique pour un produit frais, celle-ci devenant plus faible



Variation du taux de la réaction en fonction du temps

Fig. 9

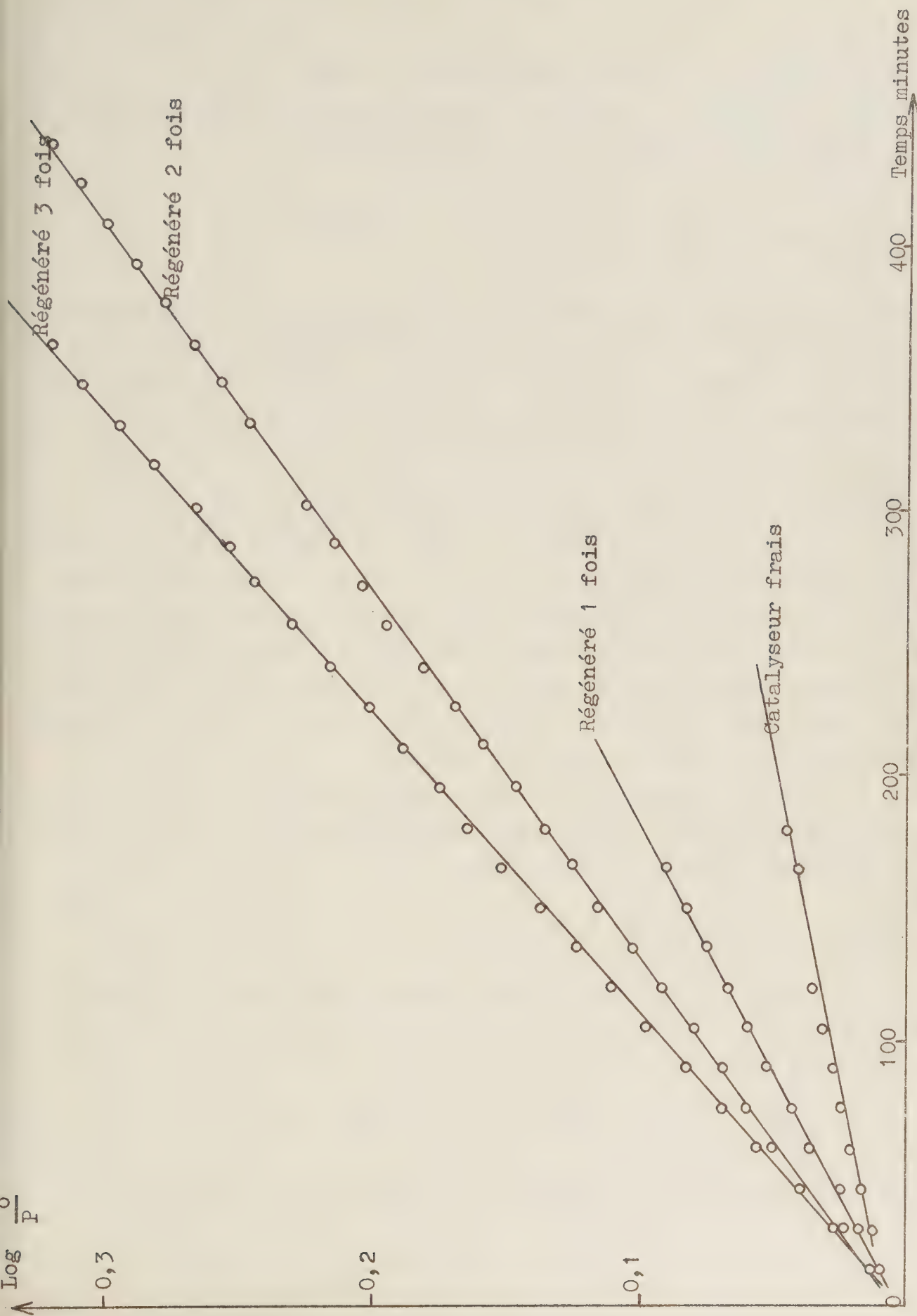
et tendant vers une valeur constante après le premier essai ou après traitement par l'oxyde de carbone. Au contraire, ce comportement est tout à fait analogue à celui observé par RANC⁽⁴⁷⁾. Mais si cet auteur a pu obtenir une activité constante après la cinquième régénération, il n'a pas été possible, dans notre cas, de poursuivre au delà de la troisième régénération, le catalyseur étant alors trop actif pour que son échauffement puisse être évité lors de l'introduction des gaz. Cependant, les résultats expérimentaux sont reproductibles à moins de 10 % près, même pour un catalyseur fraîchement préparé.

Il est aisé de montrer que les courbes expérimentales de la figure 9 suivent la loi cinétique du premier ordre. Si P_0 est la pression initiale du mélange stoechiométrique et P la pression au temps t , l'équation du premier ordre s'écrit:

$$\text{vitesse} = - \frac{dP}{dt} = k P \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{P_0}{P} = kt$$

La figure 10 montre que l'équation intégrale est vérifiée de façon satisfaisante pour toutes les expériences, ce qui semble indiquer que l'ordre total au cours de la réaction, c'est-à-dire l'ordre par rapport au temps, est égal à l'unité. La constante de vitesse k , représentée par la pente des transformées linéaires augmente au fur et à mesure des réactions et régénérations successives.

RANC⁽⁴⁷⁾ a montré que l'équation d'ELOVICH était assez bien vérifiée pour des valeurs appropriées de la constante t_0 . WINTER⁽²⁹⁾ avait déjà observé que la cinétique d'oxydation de CO suivait la loi d'ELOVICH en même temps qu'une loi du premier ordre. ROGINSKII et TSELINSKAYA⁽⁶²⁾, BIELANSKI et coll.⁽²⁶⁾ et PARRAVANO⁽⁶¹⁾ représentaient également leurs résultats expérimentaux par la loi d'ELOVICH l'accord étant limité au catalyseur frais pour les travaux de PARRAVANO. Dans ce travail, il n'a pas été possible d'obtenir des transformées linéaires pour la vérification de l'équation d'Elovich, même pour des valeurs importantes de la constante t_0



Transformées linéaires des courbes de la figure 9 selon la loi du 1er ordre

Fig. 10

(100 minutes pour un catalyseur régénéré 3 fois).

L'équation cinétique du premier ordre pour une réaction entre deux espèces gazeuses peut s'écrire :

$$\text{vitesse} = - \frac{dP}{dt} = k P_{\text{CO}}^x P_{\text{O}_2}^y \quad \text{avec } x + y = 1$$

La détermination de la valeur des coefficients x et y représentant les ordres partiels par rapport aux concentrations en oxyde de carbone et oxygène, nécessite l'utilisation de mélanges non-stoechiométriques des gaz réactifs. Aussi, la réaction a-t-elle été effectuée sur un catalyseur régénéré 1 fois avec les différents mélanges $2 \text{ CO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$, $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$ et $\text{CO} + \frac{3}{2} \text{ O}_2$. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 11. La figure 12 montre la variation en fonction du temps du logarithme de la pression partielle du réactif qui n'est pas en excès. Dans chacun des trois cas, les points expérimentaux s'alignent suivant une droite. Il en résulte que l'ordre partiel est égal à l'unité pour l'oxyde de carbone et zéro pour l'oxygène dans le mélange riche en oxygène, mais aussi égal à un pour l'oxygène et zéro pour l'oxyde de carbone dans le mélange riche en oxyde de carbone.

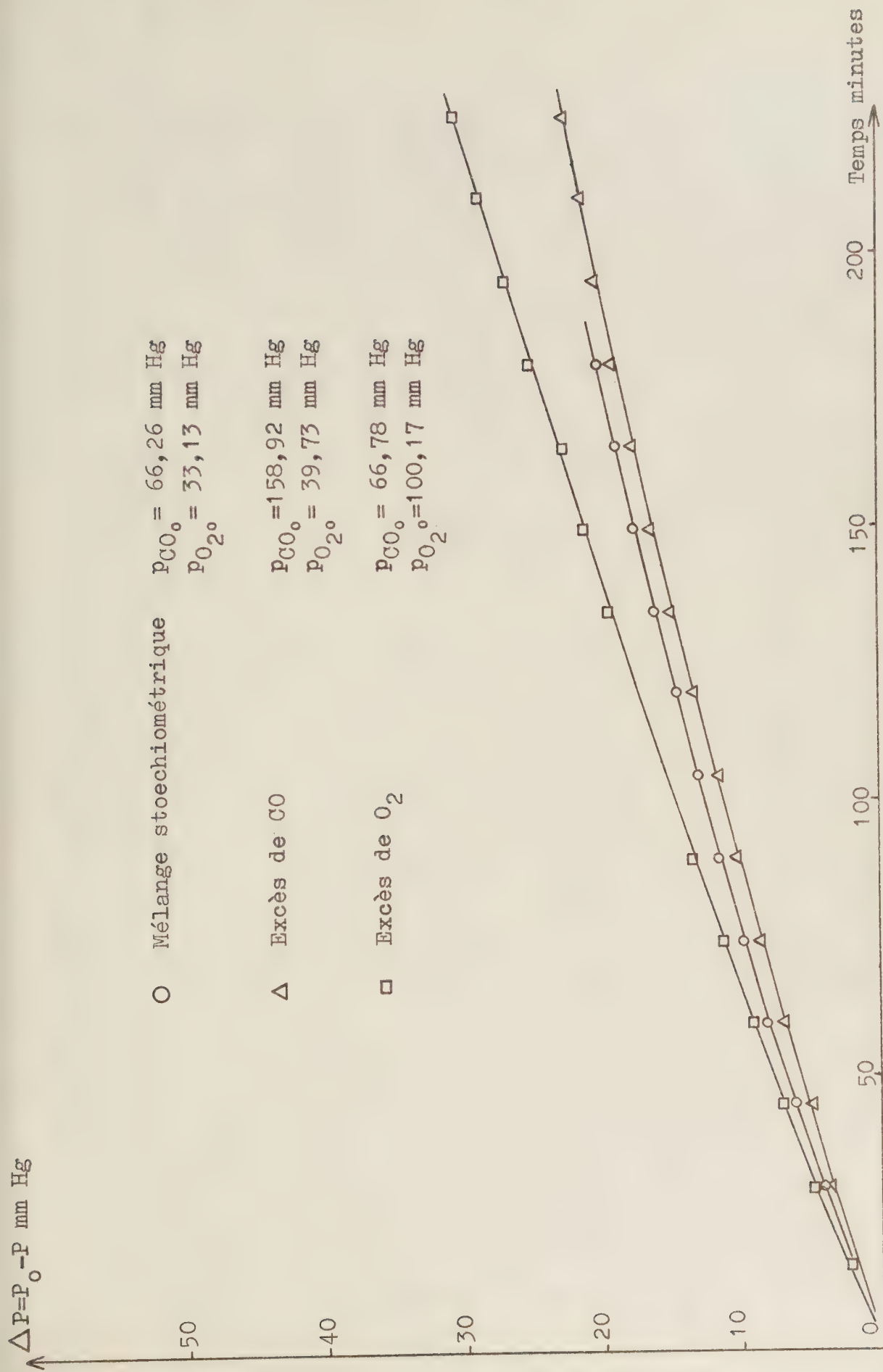
Un tel résultat pourrait être interprété à l'aide de la cinétique de Langmuir. Par exemple pour le mélange riche en oxygène, l'expression de la vitesse serait :

$$\text{vitesse} = k \theta_{\text{O}_2} p_{\text{CO}}$$

si l'on suppose d'une part un recouvrement important de la surface par l'oxygène et indépendant de la pression de ce gaz, et d'autre part un recouvrement faible pour l'oxyde de carbone

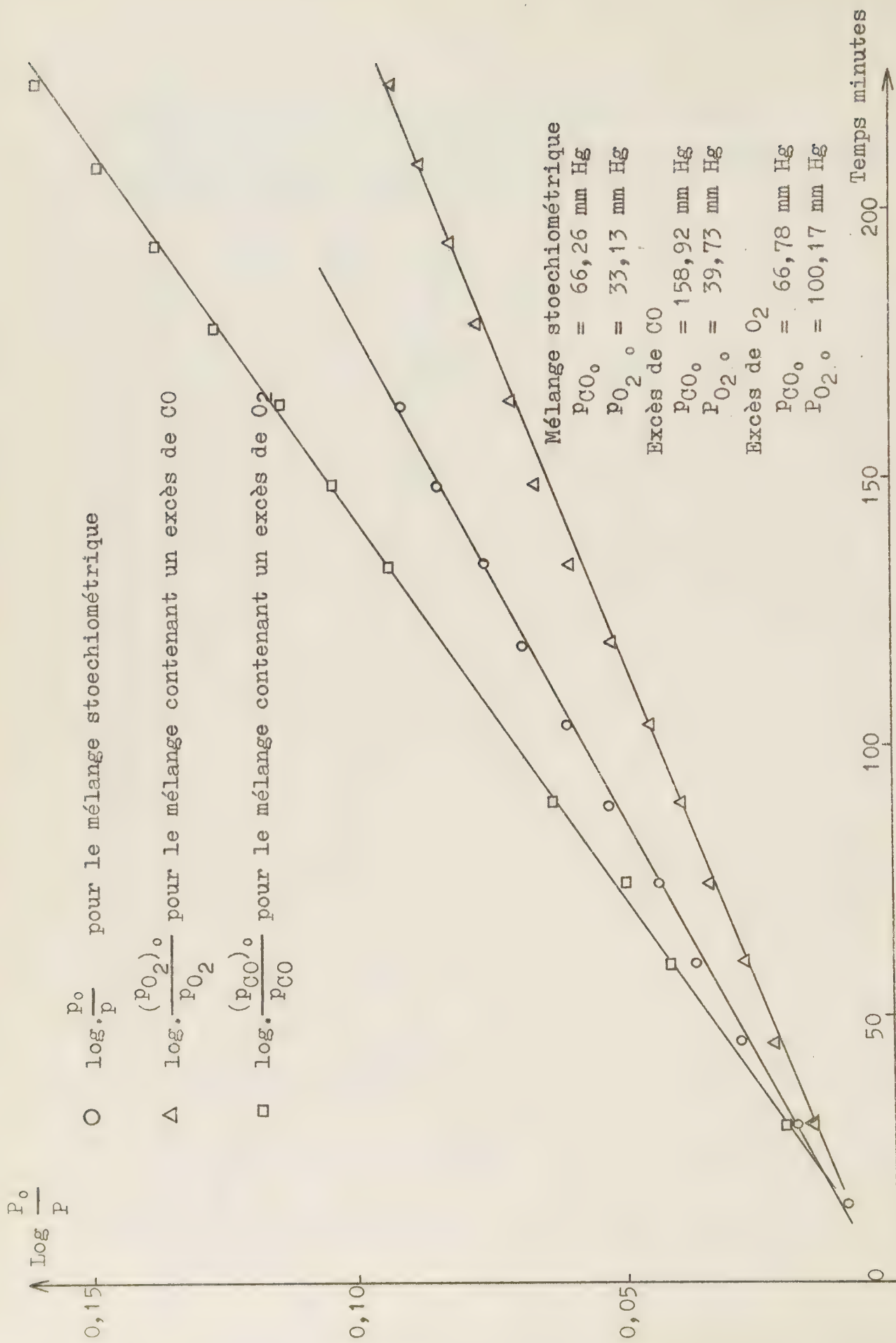
$$\theta_{\text{O}_2} = \text{cte} \quad \text{et} \quad \theta_{\text{CO}} = \frac{b p_{\text{CO}}}{1 + b p_{\text{CO}}} \quad \text{avec } b p_{\text{CO}} \ll 1$$

Inversement, ce raisonnement peut également être conduit pour le



Variation de la diminution de pression $\Delta P = P_0 - P$ en fonction du temps (catalyseur régénéré 1 fois)

Fig. 11



Transformées linéaires des courbes de la figure 11 selon la loi du 1er ordre
(catalyseur régénéré 1 fois)

Fig. 12

mélange riche en oxyde de carbone. Mais une telle interprétation ne peut être admise car le recouvrement de la surface par les deux gaz ne varie pas ainsi, même pour de fortes variations de pression, puisqu'une pression de l'ordre de 30 à 40 mm Hg est suffisante pour obtenir la saturation de la surface de l'oxyde de nickel. Enfin, la pression du gaz en défaut étant sensiblement la même que dans le mélange stoechiométrique, l'ordre deux aurait dû être obtenu pour celui-ci, le faible recouvrement de la surface devant intervenir pour les deux réactifs.

La seule explication satisfaisante est que l'ordre partiel par rapport au temps est nul pour les deux réactifs et que l'ordre global égal à un par rapport au temps ne représente pas le mécanisme réactionnel. La diminution de la pression gazeuse des réactifs au cours du temps ne peut donc expliquer la diminution de vitesse observée.

Ce résultat conduit à envisager l'ordre initial de la réaction ou ordre par rapport aux concentrations, c'est-à-dire la relation entre la vitesse et la pression à l'instant zéro. Mais l'extrême lenteur avec laquelle le mélange est introduit dans l'enceinte réactionnelle et l'incertitude sur la valeur de la pression initiale ne permettent pas, ici, d'accéder à la vitesse initiale avec suffisamment de précision. Pour une pression initiale de l'ordre de 3 mm Hg, RANC⁽⁴⁷⁾ a montré que l'ordre total initial et les ordres partiels initiaux étaient nuls. L'ordre total initial zéro représente la cinétique de la réaction lorsque le gaz carbonique n'encombre pas la surface de l'oxyde de nickel.

Lorsqu'une réaction hétérogène admet des ordres initiaux partiels nuls, un ordre total initial nul et des ordres partiels par rapport au temps nuls également, la conclusion est que la surface doit être saturée par les réactifs puisque la pression de la phase gazeuse n'influence pas la vitesse de la réaction. Les résultats expérimentaux font cependant apparaître une anomalie en ce qui concerne l'ordre total par rapport au temps qui est égal à l'unité

au lieu d'être nul. Quelques raisons ont déjà été données pour attribuer à cette valeur de l'ordre de la réaction un caractère apparent. Une preuve supplémentaire peut être fournie par l'étude de la variation de la constante de vitesse en fonction de la pression initiale du mélange stoechiométrique. Si l'ordre est l'ordre réel, initialement et au cours du temps, les transformées linéaires selon la loi du premier ordre des courbes expérimentales obtenues pour des mélanges stoechiométriques de pression initiale variable, se confondraient en une droite unique et la pente de cette droite représenterait la constante de vitesse de la réaction. Or, ce paramètre augmente lorsque la pression initiale décroît, aussi bien sous forte que sous faible pression. Malheureusement, l'imprécision sur la pression initiale n'a pas permis, dans ce travail, de déterminer la loi de variation de la constante de vitesse en fonction de la pression initiale. Par contre, RANC⁽⁴⁷⁾ a déterminé la relation entre ces deux grandeurs et par extrapolation à l'instant zéro, a pu obtenir à nouveau la valeur voisine de zéro pour l'ordre total initial.

De cette étude cinétique de la réaction, bien que très incomplète mais en accord pour les résultats acquis avec les travaux de RANC, il est possible de dégager deux conclusions:

- Les caractéristiques cinétiques de la réaction ne sont pas identiques initialement et au cours du temps. La différence doit être attribuée au fait qu'à l'instant t , une certaine quantité de gaz carbonique a été formée alors qu'au temps zéro, ce gaz est absent de la surface du catalyseur.

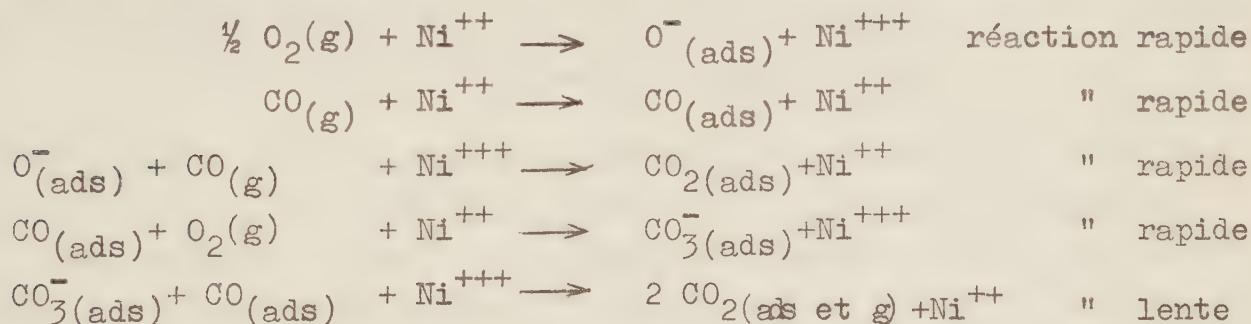
- Les conditions initiales influent sur le cours de la réaction par l'intermédiaire de la constante de vitesse dépendant de la pression initiale.

Ainsi, pour la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, le fait que la vitesse à tout instant décroît en fonction du temps proportionnellement à la pression gazeuse, au lieu de rester cons-

tante en dépit de la saturation de la surface par les réactifs, ne peut être expliqué que par l'inhibition progressive du catalyseur par le gaz carbonique. La diminution de la vitesse selon la loi d'ordre un peut alors résulter de la superposition de deux phénomènes, l'un à vitesse constante caractéristique d'une surface saturée, l'autre une autoinhibition entraînant une diminution de la vitesse.

C - MECANISME DE LA REACTION CATALYTIQUE

Lorsque le mélange stoechiométrique $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est introduit dans l'enceinte réactionnelle, l'adsorption par l'oxyde de nickel fraîchement préparé de l'un et l'autre des réactifs conduit d'une part au gaz carbonique fortement adsorbé et d'autre part, par l'intermédiaire du complexe CO_3^- à du gaz carbonique partiellement désorbable à la température de l'expérience. Ces faits peuvent se résumer par l'ensemble des réactions suivantes :



La première réaction est instantanée, mais elle n'intéresse qu'une très faible fraction de la surface, laquelle par action de l'oxyde de carbone sera rapidement saturée par du gaz carbonique qui reste très fortement adsorbé. Cette fraction de surface totalement inhibée ne peut être le siège d'une réaction ultérieure.

L'adsorption de l'oxyde de carbone, tout aussi rapide et plus importante quantitativement que celle de l'oxygène, conduit par réaction également rapide avec l'oxygène à la formation du

complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$.

La réaction la plus lente semble donc être la désorption du gaz carbonique engendré par interaction entre $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ et $\text{CO}(\text{ads})$. Bien que cette réaction implique un transfert de charges, la structure électronique du solide n'exerce aucune influence sur l'activité catalytique, du moins à basse température. COUË⁽⁶³⁾ a en effet montré que l'activité et l'énergie d'activation de la réaction ne varient pas lorsque l'oxyde de nickel contient des ions Li^+ ou Ga^{3+} . La diminution progressive de la vitesse de la réaction en fonction du temps, observée expérimentalement et responsable de l'ordre un apparent, n'est due qu'à une autoinhibition progressive de la surface par le gaz carbonique. En effet, si la réaction d'oxydation est effectuée au contact d'un catalyseur non plus régénéré à 200°C, mais à 25°C, l'activité catalytique initiale est fortement diminuée du fait de la présence du gaz carbonique adsorbé.

1 - Adsorption des gaz purs par des catalyseurs fraîchement préparés et régénérés 4 fois à 200°C.

L'augmentation d'activité de l'oxyde de nickel au fur et à mesure des réactions et régénérations successives peut être due soit à la plus facile désorption du gaz carbonique à la température de l'expérience, soit à la participation prépondérante d'un mécanisme plus rapide, en l'occurrence celui qui fait intervenir l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, soit enfin à l'une et l'autre de ces causes.

Le Tableau IV indique les quantités des différents gaz adsorbés à l'équilibre et irréversiblement, à la température ambiante, sur un oxyde de nickel fraîchement préparé et sur un oxyde régénéré 4 fois à 200°C.

TABLEAU IV

Nature du catalyseur		O ₂ cm ³ /g	CO cm ³ /g	CO ₂ cm ³ /g
NiO fraîchement préparé	ads. totale	3,94	24,74	23,15
	ads. irréversible	2,73	8,76	9,87
NiO régénéré 4 fois	ads. totale	1,30	20,73	19,16
	ads. irréversible	1,30	10,45	6,28

L'adsorption d'oxygène est à la fois plus rapide et deux fois plus importante sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé que sur l'oxyde régénéré 4 fois. La fraction de la surface inhibée par le gaz carbonique formé par interaction avec l'oxyde de carbone gazeux est donc plus importante pour le premier type de catalyseur.

Au contraire, l'adsorption irréversible de l'oxyde de carbone est plus importante et plus rapide sur un catalyseur régénéré 4 fois. La formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par interaction avec l'oxygène de la phase gazeuse est donc facilitée pour ce type de catalyseur. Par réaction ultérieure avec l'oxyde de carbone, ce complexe est détruit pour engendrer du gaz carbonique partiellement désorbable. Le Tableau IV indique enfin que la désorption du gaz carbonique à la température ambiante est plus aisée pour un catalyseur régénéré.

L'augmentation d'activité d'un échantillon d'oxyde de nickel au fur et à mesure des réactions et régénérations successives semble donc due à la participation prépondérante du mécanisme réactionnel faisant intervenir le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ ainsi qu'à la plus facile désorption du gaz carbonique engendré. Une vérification de cette hypothèse est fournie par la microcalorimétrie⁽³³⁾. Les

chaleurs différentielles d'adsorption et d'interaction des différents gaz sont plus faibles pour un catalyseur régénéré, ce qui implique une liaison moins énergique du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ avec la surface ainsi qu'une destruction plus rapide et plus complète de cette individualité par l'oxyde de carbone pour former le gaz carbonique plus aisément désorbable.

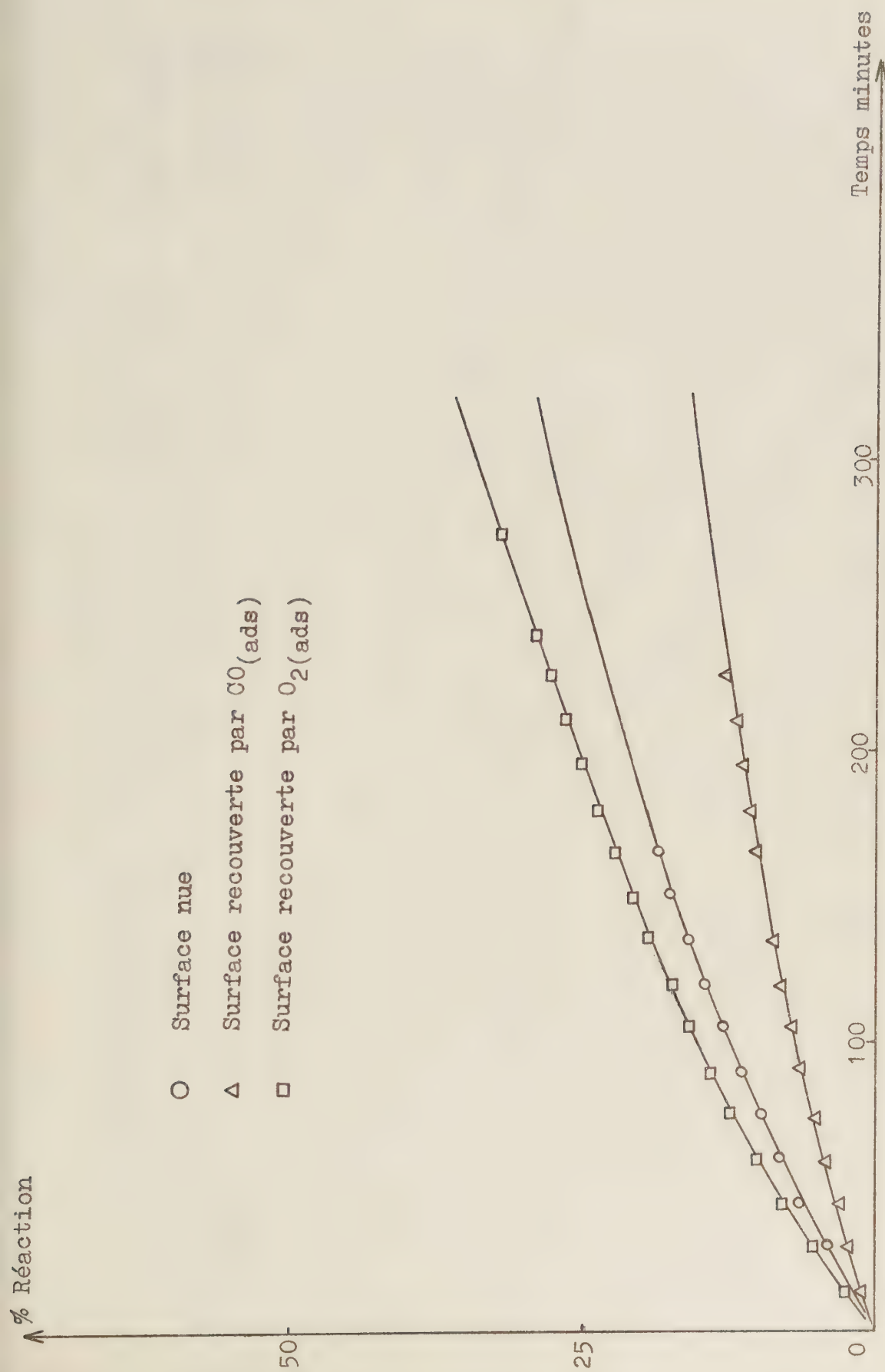
2 - Activité catalytique des solides traités par les réactifs à 25°C.

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- est plus rapide que l'adsorption de l'oxyde de carbone aussi bien sur un catalyseur fraîchement préparé que sur un catalyseur régénéré. La fraction de la surface active de l'échantillon inhibée par le gaz carbonique dès le début de la réaction d'oxydation doit donc être sensiblement la même, que l'oxygène soit adsorbé préalablement ou bien en présence de l'oxyde de carbone.

Par contre, lorsque la surface d'un catalyseur fraîchement préparé ou bien régénéré est préalablement traitée par l'oxyde de carbone, la formation du complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est seule possible initialement.

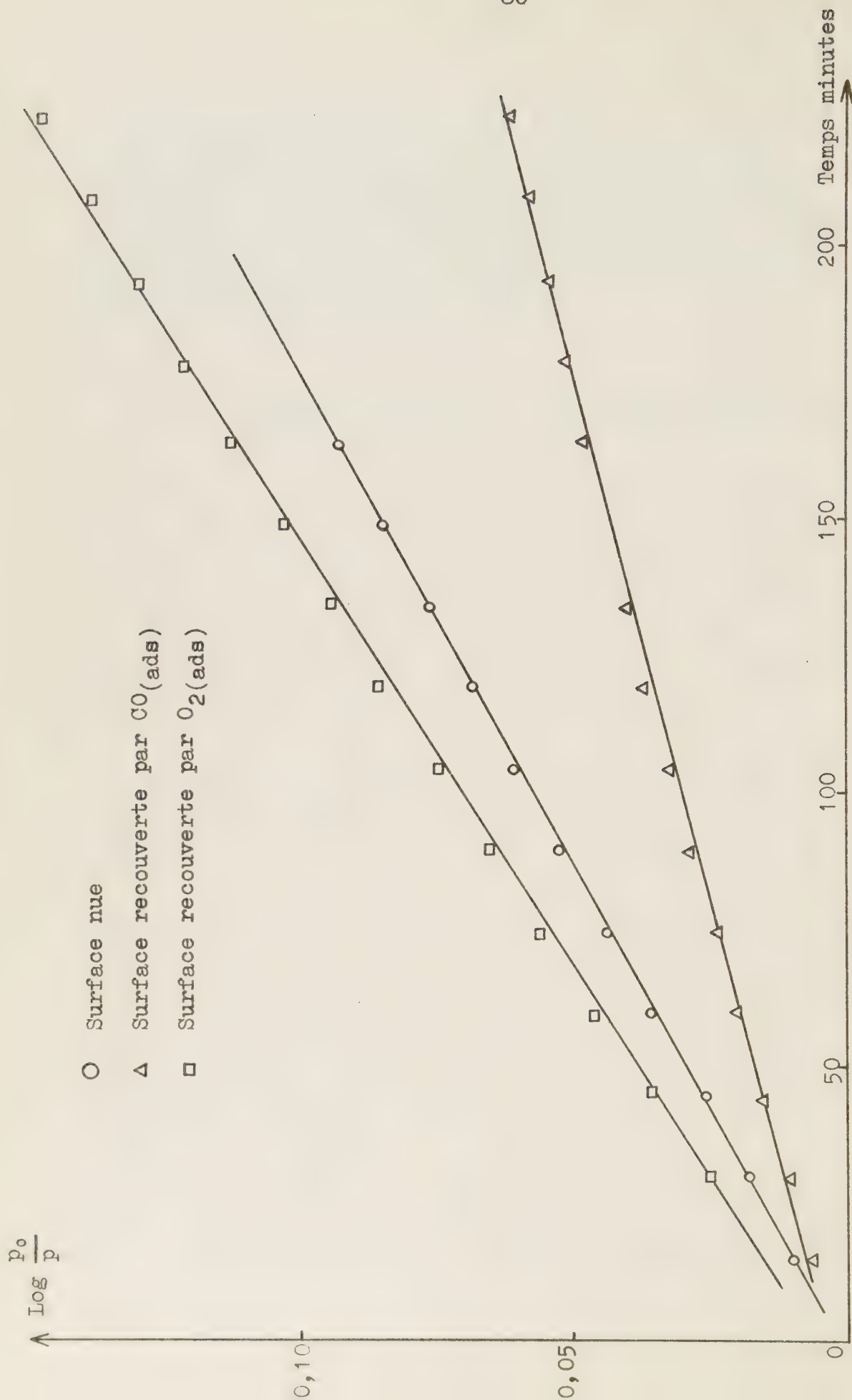
Les courbes expérimentales des figures 13 et 14, relatives à un échantillon régénéré une fois, mettent en évidence une augmentation de l'activité catalytique lorsque l'oxyde de nickel est traité au préalable par l'oxygène, et au contraire, une diminution sensible d'activité lorsque celui-ci est traité au préalable par l'oxyde de carbone. Des résultats analogues ont été enregistrés pour un échantillon de catalyseur fraîchement préparé.

La seule explication est que, dans le cas d'un catalyseur traité préalablement par l'oxyde de carbone, la fraction la plus active de la surface est inhibée non plus par le gaz carbonique, mais par le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ en ce sens que lié trop énergiquement



Variation du taux de la réaction en fonction du temps pour des expériences réalisées au contact d'oxyde de nickel diversement traité.
(catalyseur régénéré 1 fois)

Fig. 13



Transformées linéaires des courbes de la Fig. 13 selon la loi du premier ordre.
(catalyseur régénéré 1 fois)

Fig. 14

avec le solide, il ne peut conduire au gaz carbonique désorbable. C'est ce que montre la réaction effectuée sur un catalyseur contenant au préalable le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$. L'activité catalytique d'un tel échantillon est tout à fait comparable à celle que présente un échantillon traité par l'oxyde de carbone.

L'étude de l'interaction des différents gaz (Chapitre III) montre qu'une surface couverte par l'oxyde de carbone ne peut être intégralement convertie en surface couverte par le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ même en présence d'un grand excès d'oxygène. La quantité d'ions CO_3^- susceptibles d'être formés par réaction entre l'oxyde de carbone adsorbé et l'oxygène gazeux est limitée à 5 cm³/g environ. Dans le cas d'un catalyseur préalablement traité par l'oxyde de carbone, cette quantité maximale d'ions CO_3^- est formée sur la fraction la plus active de la surface. Un excès d'oxyde de carbone adsorbé complète le recouvrement de la surface accessible à l'adsorption irréversible. Au contraire, dans le cas d'une surface nue ou préalablement traitée par l'oxygène, la fraction de la surface la plus active est occupée dès le début de la réaction d'oxydation par le gaz carbonique inhibiteur. Le complexe CO_3^- ne peut alors se former que sur des sites superficiels moins énergétiques et par suite conduire par sa destruction par l'oxyde de carbone au gaz carbonique désorbable.

La faible différence d'activité que présentent une surface nue et une surface préalablement traitée par l'oxygène peut également être expliquée. Si l'oxygène est adsorbé avant la réaction d'oxydation, il semble logique d'admettre que la surface inhibée par le gaz carbonique est plus importante que lorsque l'oxygène est adsorbé concurrentiellement avec l'oxyde de carbone. Ceci a pour résultat de repousser sur les sites les moins énergiques la formation de l'ion CO_3^- et par suite d'en faciliter sa destruction par l'oxyde de carbone.

Ces différents résultats peuvent être schématisés de la

façon suivante :

Surface nue	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_3	CO_3	CO_3	CO_3
Surface couverte par O_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_3	CO_3	CO_3
Surface couverte par CO	CO_3	CO_3	CO_3	CO_3	CO_3	CO	CO	CO	CO

En conclusion à l'étude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, il faut noter que les études cinétiques effectuées sous pression de 100 mm Hg du mélange stoechiométrique des réactifs ne permettent pas à elles seules d'accéder au mécanisme intime de la réaction. C'est à l'aide de méthodes non cinétiques et plus particulièrement dans ce travail à l'aide de la technique gravimétrique et de la mesure de la conductivité électrique qu'un mécanisme réactionnel a pu être proposé.

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux exposés dans ce mémoire avaient pour objet d'obtenir des renseignements sur la chimisorption par l'oxyde de nickel de gaz donneurs et accepteurs d'électrons, dans le but de préciser le mécanisme de la réaction catalytique d'oxydation de l'oxyde de carbone à la température ambiante et sous pression de 100 mm Hg du mélange stoechiométrique des gaz réactifs.

Les méthodes volumétriques d'adsorption se prêtent mal à l'évaluation du volume de réactif adsorbé de manière irréversible. Aussi avons-nous utilisé une balance à ressort de silice du type McBain, dans laquelle la quantité de gaz retenu par le solide, soit sous une certaine pression, soit après mise sous vide, est directement déterminée par la variation du poids du solide. Parallèlement, la mesure de la conductivité électrique de l'échantillon a permis de préciser la présence ou l'absence d'une forme ionique adsorbée. Enfin, l'utilisation d'un circuit réactionnel à volume constant comportant une pompe de circulation et un manomètre à mercure a permis par simple mesure des variations de pression en fonction du temps de suivre la cinétique de la réaction catalytique d'oxydation de CO.

L'oxyde de nickel jaune-vert préparé par décomposition de l'hydroxide à 200°C sous vide poussé est isolant électrique. A l'inverse des résultats obtenus pour des films d'oxyde de nickel formés sur le nickel métallique, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique s'adsorbent en quantité bien plus importante que l'oxygène mais le recouvrement de la surface par une couche unimoléculaire n'a été atteint dans aucun des cas.

L'adsorption irréversible d'oxygène entraîne la création de trous positifs dans les couches superficielles de l'oxyde de nickel et la présence de la forme adsorbée O^- a été mise en évidence. L'adsorption réversible infiniment plus lente que la précédente, se fait sous échange électronique avec le catalyseur, probablement sous forme moléculaire.

Aucune variation de la conductivité de l'oxyde de nickel n'est enregistrée lors de l'adsorption de l'oxyde de carbone. Comme le poids de l'échantillon reprend sa valeur initiale après traitement à $200^\circ C$ sous vide et qu'aucune trace de gaz carbonique n'est condensée dans le piège à azote liquide, il a été conclu que l'adsorption de CO se produit sur les ions Ni^{++} et non pas sur les ions O^{--} réticulaires. Le transfert des électrons de CO s'effectue vraisemblablement dans la bande 3d incomplète des ions nickel, mais ces électrons ne sont pas mobiles à la température ambiante puisque l'oxyde demeure isolant électrique.

Bien qu'étant accepteur d'électrons, le gaz carbonique s'adsorbe sur l'oxyde de nickel suivant un mécanisme comparable à celui de l'adsorption de l'oxyde de carbone, par liaison probablement covalente. L'inhibition presque totale du catalyseur par le gaz carbonique ne pourrait être due qu'au fait que ce gaz s'adsorbe sur les ions Ni^{++} superficiel, sans migrer dans le réseau de l'oxyde sous forme d'ion CO_3^{--} réticulaire, et empêchant ainsi toute adsorption ultérieure de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone.

L'adsorption de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel contenant de l'oxygène préalablement adsorbé sous forme d'ions O^- et de ce fait semi-conducteur du type p, entraîne la disparition des trous positifs et la formation du gaz carbonique très fortement adsorbé à la température ambiante. La présence du complexe CO_3^- postulée par DELL et STONE ne saurait être envisagée ici.

Par contre, l'adsorption d'oxygène sur une surface contenant au préalable de l'oxyde de carbone adsorbé conduit au complexe

CO_3^{ads} , très stable à la température ambiante en l'absence de CO gazeux ou adsorbé. La destruction de ce complexe par l'oxyde de carbone, très partielle lorsque la pression de ce gaz est faible, devient totale si la pression atteint la valeur de 450 mm Hg. Dans ce dernier cas, nous avons pu montrer qu'une fraction d'environ 20 % du gaz carbonique engendré est susceptible d'être désorbée à la température ambiante en présence d'un piège à azote liquide.

Le complexe CO_3^{ads} peut également être obtenu par adsorption du gaz carbonique sur une surface contenant de l'oxygène préalablement adsorbé. L'absence de variation de la conductivité électrique de l'échantillon nous a permis de conclure que le complexe adsorbé doit être l'ion bicarbonate et non pas l'ion carbonate.

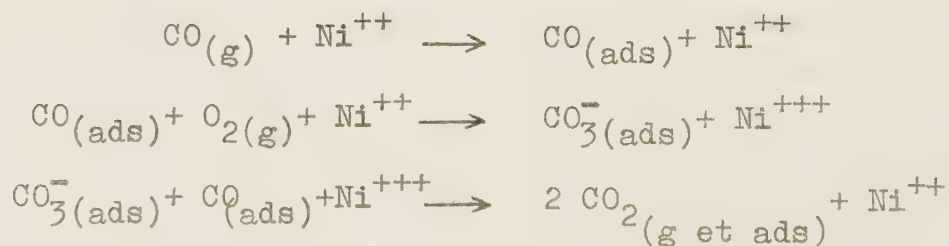
Lorsque l'oxyde de nickel contient au préalable du gaz carbonique adsorbé, l'adsorption de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone n'est possible que si la pression est suffisamment élevée. La formation du complexe CO_3^{ads} selon le mécanisme de Rideal, préconisé par DELL et STONE, permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Toutefois, la présence du complexe CO_3^{ads} reste très limitée et l'inhibition de la surface du catalyseur par le gaz carbonique n'en demeure pas moins importante.

L'étude de la chimisorption des gaz purs et de l'interaction des gaz adsorbés à la surface de l'oxyde de nickel a donc permis de mettre en évidence la présence d'une phase intermédiaire dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Afin de compléter ces résultats et de préciser le mécanisme réactionnel, nous avons eu recours à l'étude cinétique de la réaction. Au préalable, la cinétique de la chimisorption des gaz purs (O_2 , CO et CO_2) a été observée. L'oxygène et le gaz carbonique s'adsorbent trop rapidement pour que la cinétique puisse être suivie. Par contre, la cinétique d'adsorption de l'oxyde de carbone, après une très rapide adsorption initiale d'environ 40 % de la quantité totale, suit la

loi d'Elovich.

Moyennant quelques précautions concernant l'introduction du mélange stoechiométrique des réactifs dans l'enceinte réactionnelle, la cinétique de la réaction d'oxydation de CO a pu être suivie, mais dans des conditions telles qu'il a été impossible d'accéder à la cinétique initiale. L'ordre global de la réaction par rapport au temps est égal à l'unité, mais la diminution de la vitesse avec le temps est indépendante de la pression partielle de chacun des réactifs. En nous basant sur les travaux de RANC, nous avons admis que l'ordre total initial et les ordres partiels initiaux sont nuls. La surface soit donc être saturée par les réactifs et seul l'ordre total initial égal à zéro traduit le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire lorsque le gaz carbonique est absent de la surface du catalyseur. Le fait que l'ordre global un de la réaction par rapport au temps possède un caractère apparent a pu être vérifié par l'étude de la variation de la constante de vitesse pour différentes pressions initiales du mélange stoechiométrique. Ce paramètre augmente au lieu de rester constant lorsque la pression initiale diminue. La diminution de la vitesse avec le temps, proportionnellement à la pression gazeuse, en dépit de la saturation de la surface par les réactifs ne s'explique que par l'inhibition progressive du catalyseur par le gaz carbonique.

La réaction d'oxydation de CO s'effectue selon le mécanisme suivant :



La réaction la plus lente est la désorption du gaz carbonique. Comme cette réaction n'implique pas un transfert de charges, il

est possible d'en déduire que la structure électronique du catalyseur n'exerce aucune influence sur l'activité catalytique, du moins à la température ambiante.

L'augmentation d'activité du catalyseur au fur et à mesure des réactions et régénérations successives semble dûe essentiellement à une plus facile désorption du gaz carbonique. L'analyse des quantités adsorbées et des vitesses de chimisorption des différents gaz sur un oxyde de nickel régénéré a confirmé cette hypothèse.

Le mécanisme réactionnel proposé rend également compte de la différence d'activité observée entre un catalyseur non traité et un catalyseur traité au préalable soit par l'oxygène, soit par l'oxyde de carbone. L'inhibition de l'oxyde de nickel, non plus seulement par le gaz carbonique fortement adsorbé, mais aussi par la présence du complexe CO_3^- adsorbé sur la fraction la plus active de la surface, a pu être mise en évidence. La conclusion est que seule la fraction du complexe CO_3^- formé sur les sites superficiels les moins énergiques peut être décomposée par l'oxyde de carbone, résultat en accord avec les études calorimétriques.

L'activité de l'oxyde de nickel dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne saurait donc apporter une confirmation de la théorie électronique de la catalyse. Dans le cas particulier étudié dans ce travail, il apparaît que l'étape la plus lente qui conditionne la cinétique de la réaction n'est pas celle où la structure électronique du solide joue un rôle déterminant.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. KATZ , Advances in catalysis, V , 177, 1953
2. S.J. GREGG, The Surface Chemistry of Solid. Chapman et Hall,
Londres, 1951
3. M. LE BLANC et H. SACHSE, Z.Elektrochem., 32, 204, 1926
G. LUNDE, Z.anorg.chem., 163, 345, 1927
J. FRANCOIS, Compt.Rend., 230, 1282 et 2183, 1950
4. S.J. TEICHNER et J.A. MORRISON, Trans.Faraday Soc., 51, 961, 1955
5. R.M. DELL et F.S.STONE, Trans.Faraday Soc., 50, 501, 1954
6. A. MERLIN et S.J. TEICHNER, Compt.Rend., 236, 1892, 1953
7. W.E. GARNER, F.S. STONE et P.F. TILEY, Proc.Roy.Soc., A 211,
472, 1952
8. H. SCHACHNER, Cobalt, 2 , 37, 1959
9. M. PRASAD et M.G. TENDULKAR, J.Chem.Soc., 1403, 1931
M. FOEX, Bull.Soc.Chim., 373, 1952
10. S.Z. ROGINSKII et T.S. TSELINSKAYA, J.Phys.Chem., URSS, 21, 919, 1947
J.Phys.Chem., URSS, 22, 11, 1948
Acta Phys.Chim., URSS, 19, 225, 1944
11. M. COURTOIS et S.J. TEICHNER, J.Chim.Phys., 59 , 272, 1962
J.of Catalysis, 1, 121, 1962
12. J.W. McBAIN et A.M. BAKR , J.Am.Chem.Soc., 48, 690, 1926
13. R.P. MARCELLINI, Thèse, Lyon, 1959
14. J. AIGUEPERSE , Thèse, Lyon, 1961
15. E. SCHAROWSKY, Z.Physik., 135, 318, 1953
16. C. WAGNER, Z.Phys.Chem., B22 , 181, 1933
17. S.E. HARRISON, Phys.Rev., 93, 52, 1954
18. T.S. GRAY, Disc.Faraday Soc., 8 , 331, 1950
19. P.R. CHAPMAN, R.H. GRIFFITH et J.D.F. MARSH, Proc.Roy.Soc.,
A 224 , 419, 1959
20. B. ARGHIROPOULOS, Thèse, Lyon, 1962
21. E. VERVEY, Semiconducting Materials, p.151, Butterworths Ed.,
Londres 1951
22. S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI et P. RUE, Advances in Catalysis,
IX, 458, 1957

23. R.W. WRIGHT et J.P. ANDREWS, Proc.Phys.Soc., 62, 446, 1949
24. W.E. GARNER, T.J. GRAY et F.S. STONE, Proc.Roy.Soc., A 197
294, 1949
25. G. PARRAVANO et C.A. DOMENICALI, J.Chem.Phys., 26, 359, 1957
26. A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER et J. SLOCRYSKI,
Zeit.phys.Chem., N.F. 24, 345, 1960
Communic.Congrès IUPAC, Munich, Sept.1959
27. T.J. GRAY et P.W. DARBY, J.Phys.Chem., 60, 209, 1956
28. K. HAUFFE, Advances in Catalysis, VII, 213, 1955
29. E.R.S. WINTER , J.Chem.Soc. 2726, 1955
Advances in Catalysis, X, 196, 1958
30. N.P. KEIER et L.N. KUTSEVA, Izvest.Akad.Nauk,URSS,otdel.
Chimi-Nauk, n°5, 1959
31. ROOKSBY , Acta Cryst., 1 , 226, 1948
32. E. CALVET et H. PRAT, Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956
33. P.C. GRAVELLE, Thèse, Lyon, 1963
34. H.S.W. MASSEY et E.H.S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact
Phenomena, O.U.P., Londres, 1952
Negative Ions, O.U.P., Londres, 1950
35. F.H. FIELD et J.L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, p.150,
Academic Press, New-York, 1957
36. T.T. VOLKENSTEIN, Théorie électronique de la Catalyse sur les
semi-conducteurs, Masson & Cie, Paris, 1961
37. B.M.W. TRAPNELL, Chemisorption, p.190, Butterworths, Londres,
1955
38. T.T. VOLKENSTEIN, J.Chim.Phys., 54, 175, 1957
39. T.J. GRAY et S.D. SAVAGE, Disc.Faraday Soc., 28, 159, 1959
40. P.B. WEISZ, C.D. PRATER et K.D. RITTENHOUSE, J.Chem.Phys., 21,
2236, 1953
41. W.E. GARNER, J. Chem.Soc., 1239, 1947
42. A.L.G. REES, Chemistry of the Defect Solid State, Wiley,
New-York, 1954
43. F.S. STONE, Chemistry of the Solid State, p.399, Acad.Press,
New-York, 1955
44. R. RUDHAM et F.S. STONE, Chemisorption, p.211, Butterworths,
Londres, 1957
45. R.P. MARCELLINI, R.E. RANC et S.J. TEICHNER, Actes du II^e Congrès
de Catalyse, 289, Paris, 1960

46. V.I. LYASCHENKO et I.I. STEPKO, Izvest.Akad.Nauk, URSS, 16,
274, 1952
G. HEILAND, Z.Phys., 138, 459, 1954
47. R.E. RANC, Thèse, Lyon, 1963
48. R.P. EICHENS et W.A. PLISKIN, Advances in Catalysis, IX, 662,
1957
49. F.A. MILLER et C.H. WILKINS, Anal.Chem., 24, 1253, 1952
50. I. LANGMUIR, J.Am.Chem.Soc., 38, 1221, 1915 et 40, 1361, 1918
51. H.A. TAYLOR, J.Chim.Phys., 47, 75 et 123, 1950
52. Ya. ZELDOWITCH, Acta physicochemica, URSS, 1, 961, 1935
53. S.Yu. ELOVICH et G.M. ZHABROVA, J.Chim.Phys., URSS, 13, 1716 et
1775, 1939
54. S.Z. ROGINSKII et Ya. ZELDOWITCH, Acta Physicochemica, URSS,
1, 554, 1934
55. H.A. TAYLOR et N. THON, J.Am.Chem.Soc., 74, 4169, 1952
56. PORTER et TOMPKINS, Proc.Roy.Soc., A217, 529 et 544, 1953
57. TEMKIN et PYZHEW, Acta physicochemica, URSS, 12, 327, 1940
58. H.J. ENGELL et K. HAUFFE, Zeit.für Elektrochem., 57, 762, 1953
59. N.P. KEIER et L.N. KUTSEVA, Dokl, Akad.Nauk, URSS, 117, 681, 1957
60. M.J.D. LOW, Chem.Rev., 60, 267, 1960
61. G. PARRAVANO, J.Am.Chem.Soc., 75, 1448, 1953
62. S.Z. ROGINSKII et T.S. TSELINSKAYA, Zh.fiz.Khim., URSS, 22,
1360, 1948
63. J. COUE , Thèse, Lyon (à paraître).

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES	5
A- Technique gravimétrique.....	5
B- Mesure de la conductivité électri- que des poudres	11
C- Matières premières	13
CHAPITRE II : ETUDE DE LA CHIMISORPTION DES GAZ PURS O ₂ , CO et CO ₂	15
A- Chimisorption de l'oxygène	18
B- Chimisorption de l'oxyde carbone..	21
C- Chimisorption du gaz carbonique...	25
D- Conclusions	26
CHAPITRE III: INTERACTION DES GAZ ADSORBES A LA SURFACE DE L'OXYDE DE NICKEL	29
A- Séquence O ₂ - CO- O ₂	29
B- Séquence CO - O ₂ - CO	34
C- Séquence O ₂ - CO ₂ - O ₂ - CO	38
D- Séquence CO ₂ - O ₂ - CO ₂ - CO	42
E- Conclusions	45
CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE LA CHIMISORPTION DES REACTIFS (O ₂ , CO) ET DE LEUR PRODUIT DE REACTION (CO ₂)	51
A- Chimisorption de l'oxygène	52
B- Chimisorption de l'oxyde de carbone	53
C- Chimisorption du gaz carbonique...	59
D- Conclusions	59
CHAPITRE V : ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION DE CO CATALYSEE PAR NiO	61
A- Conditions expérimentales	63
B- Etude Cinétique de la réaction d'oxydation de CO	66
C- Mécanisme de la réaction catalytique	75
RESUME et CONCLUSIONS GENERALES	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DES METHODES DE SEPARATION PAR ECHANGES D'IONS
A L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION.

Vu :
Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
S. TEICHNER
Ch. EYRAUD

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 8 MAI 1963

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

